

JUL 2 1923

LIBRARY

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

43. Band, 4. Heft

(Mit 33 Textfiguren)

(Ausgegeben am 3. November 1922)

Wien, 1922

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Pollak J. und Rudich Z. , Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride	209
Franke A. und Lieben F. , Über die Oxydation von 1, 4- und 1, 5-Oxyden . .	225
Rosenthal R. , Zur Chemie der höheren Pilze. XVI. Mitteilung. Über Pilz-lipoide. (Mit 4 Textfiguren)	237
Faltis F. und Heczko Th. , Verhalten des Morphins beim reduzierenden Abbau nach Emde	255
Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H. und Dobotzky A. , Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVII. Mitteilung. Die Systeme von <i>p</i> -Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen. (Mit 29 Textfiguren)	269

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kubina H.**, Zur Kenntnis der Halogenatreduktion. Die Jodat- und Chloratreduktion durch arsenige Säure. (Mit 2 Textfiguren.)
- Kohn M.**, Reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure.
- Kohn M.**, Über die Löslichkeit des Berlinerblaus.
- Müller R., Hölzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O.**, Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. III. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin. (Mit 12 Textfiguren.)
- Faltis F. und Heczko Th.**, Kleine Beiträge zur Konstitution des Isochondodendrins und des Thebains.
- Kremann R. und Mauermann O.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVIII. Mitteilung. Die binären Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol. (Mit 6 Textfiguren.)
- Kremann R., Mauermann O., Müller II. R. und Rösler W.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIX. Mitteilung. Einige binäre Systeme von Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, beziehungsweise Trimethylcarbinol mit anderen Komponenten. (Mit 11 Textfiguren.)
- Kremann R., Mauermann O. und Oswald V.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XL. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von Säureamiden mit Säureanhydriden. (Mit 8 Textfiguren.)
- Kremann R., Auer A., Oswald V. und Zoff A.**, Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. IV. Mitteilung. Die Untersuchung der Reaktion zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. (Mit 14 Textfiguren.)
- Kremann R. und Rösler W.**, Zur Dynamik der Nitrilbildung zwischen Säureamiden und Säureanhydriden. V. Mitteilung. Die kinetische Verfolgung der Reaktion $\text{Benzoesäureanhydrid} + 2 \text{ Essigsäure} = 2 \text{ Benzoesäure} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}$. (Mit 3 Textfiguren.)

Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride

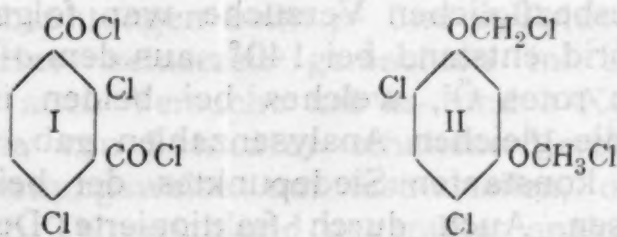
Von

J. Pollak und Zosia Rudich

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

Schon vor einiger Zeit (1914) hat Schadler¹ Thionylchlorid auf *m*-Xyloldisulfochlorid einwirken lassen, um nach dem Verfahren von H. Meyer² die Sulfochloridgruppen gegen Chlor auszutauschen. Hierbei erhielt er unerwarteterweise eine Verbindung, die auf Grund ihrer Analyse als Dichlorisophtalsäurechlorid (I) aufzufassen war. Auch die von Wienerberger³ studierte Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethoxy-1, 3-benzoldisulfochlorid-4, 6 verlief insofern überraschend, als neben dem Austausch der beiden Sulfochloridgruppen gegen Chlor anscheinend auch eine Chlorierung der beiden Methoxylgruppen erfolgte. Die Analyse der erhaltenen Verbindung gab nämlich Zahlen, die auf ein in jeder Methoxylgruppe je einmal chloriertes Dimethoxy-1,3-dichlor-4,6-benzol (II) hinwiesen.



Beide Resultate waren bis zu einem gewissen Grade auffällig. Dasjenige von Wienerberger fand jedoch einigermaßen eine Stütze in den zirka ein Jahr nach Durchführung der vorerwähnten

¹ Pollak und Schadler, Monatsh. f. Chem., 39, 131 (1918).

² Meyer und Schlegel, Monatsh. f. Chem., 34, 565 (1913).

³ Monatsh. f. Chem., 39, 147 (1918).

Versuche veröffentlichten Beobachtungen von Hans Meyer.¹ Derselbe erhielt nämlich bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Toluol Benzalchlorid und Benzotrichlorid, auf *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid hingegen primäre Einwirkungsprodukte, die beim Verkochen mit Wasser *o*- und *p*-Chlorbenzoesäure in fast quantitativer Ausbeute lieferten. Hierdurch erscheint es zwar weniger auffällig, daß Wienerberger auch Methoxylgruppen durch Thionylchlorid chlorieren konnte, die Beobachtung von Schadler bleibt aber immer noch ohne Analogie. Für die eingangs erwähnte Auffassung des Schadler'schen Produktes als Säurechlorid sprach jedoch eine Wahrnehmung, die anlässlich der Wiederaufnahme der Versuche gemacht wurde. Die von Schadler im Jahre 1913/14 dargestellte Substanz, im Herbst 1917 wieder hervorgeholt, erwies sich nämlich als vollständig verändert. Der Schmelzpunkt, der früher 76 bis 77° gewesen war, lag jetzt über 200° und eine Chlorbestimmung ergab eine von der früheren abweichende Zahl, welche fast vollständig auf die für eine Dichlorphtalsäure berechnete stimmte. Dies konnte nur so gedeutet werden, daß das Schadler'sche Produkt tatsächlich ein Säurechlorid war, welches beim Liegen im Laufe der Jahre durch Luftfeuchtigkeit verseift die entsprechende Säure geliefert hatte.

Es sollte nun zunächst an einfachen Verbindungen festgestellt werden, ob die Reaktion, wie sie Schadler beobachtet hatte, auch bei anderen Körpern ihre Bestätigung findet.

Als erstes Untersuchungsobjekt dienten *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid. Meyer hatte, wie erwähnt, aus denselben durch Erhitzen mit Thionylchlorid und nachheriges Verkochen mit Wasser die entsprechenden Chlorbenzoesäuren erhalten, ohne jedoch die primär entstandenen Einwirkungsprodukte zu isolieren. Im D. R. P. 282133 der Höchster Farbwerke² wird bezüglich der Natur dieser Zwischenprodukte die Vermutung geäußert, daß je nach der Temperatur in der Seitenkette ein-, zwei- bis dreimal chlorierte Verbindungen entstehen. Auf die Möglichkeit der Bildung eines Säurechlorids wird jedoch nicht hingewiesen. Es wurde nun versucht, die primären Einwirkungsprodukte der Thionylchloridreaktion abzuscheiden. Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche war folgendes. Aus dem *p*-Toluolsulfochlorid entstand bei 140°, aus dem *o*-Derivat hingegen erst bei 200° ein rotes Öl, welches bei beiden isomeren Verbindungen nahezu die gleichen Analysenzahlen gab, die ebenso wie das Fehlen eines konstanten Siedepunktes der beiden Öle auf ein Gemisch hinwiesen. Auch durch fraktionierte Destillation konnte aus denselben kein einheitlicher Körper isoliert werden. Wurde bei der Einwirkung des Thionylchlorids auf *p*-Toluolsulfochlorid die Temperatur auf 200° gesteigert, so erhielt man *p*-Chlorbenzalchlorid; wurde die Temperatur auf 240° erhöht, so entstand dagegen *p*-Chlorbenzoylchlorid in fast quantitativer Ausbeute. Das

¹ H. Meyer, Monatsh. f. Chem., 36, 729 (1915).

² Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, XII, 171.

o-T
wäh
hitz

mit
best
ents
Chlo
prim
Ans
entw
Koh
Die
Dars
ange
zwei
werd
Gege
daß
stets
doch
chlor
allere
Luftf
daß
stand
Stütz
Temp
aber
von
bedin
Über
trichl
feuch

den
stand
anges
herzu
Verbi

in we
chloric

o-Toluolsulfochlorid liierte bei 240 bis 250° *o*-Chlorbenzoylchlorid, während *o*-Chlorbenzalchlorid bisher trotz Abänderung der Erhitzungstemperatur nicht erhalten werden konnte.

Aus beiden Toluolsulfochloriden war also in Übereinstimmung mit den seinerzeit von Schädler gemachten Beobachtungen unter bestimmten Bedingungen das entsprechende Chlorbenzoylchlorid entstanden. Es wäre allerdings noch möglich, daß die Bildung der Chlorbenzoylchloride auf Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf primär entstandenes Chlorbenzotrichlorid zurückzuführen ist. Schon Anschütz¹ konnte bei der Behandlung von Benzotrichlorid mit entwässerter Oxalsäure, die hierbei unter Wasserabspaltung zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfällt, Benzoylchlorid erhalten. Die Bad. A. u. S. F.² hat dann neuerdings ein Verfahren zur Darstellung von Chloriden aromatischer Carbonsäuren zum Patent angemeldet, bei welchem die Trichloride mit Wasser in der Wärme zweckmäßig bei Gegenwart von Katalysatoren derart behandelt werden, daß auf 1 Mol des Trichlorids 1 Mol Wasser einwirkt. Gegen die oben erwähnte Erklärung spricht aber der Umstand, daß bei der Aufarbeitung der Thionylchlorideinwirkungsprodukte stets die Luftfeuchtigkeit möglichst ferngehalten worden war und doch nur durch Variation der Temperatur einmal *p*-Chlorbenzoylchlorid, das andere Mal *p*-Chlorbenzalchlorid entstand. Man könnte allerdings noch einwenden, daß das *p*-Chlorbenzotrichlorid mit der Luftfeuchtigkeit rascher reagiert als das *p*-Chlorbenzalchlorid und daß man dann jedesmal, wenn primär Chlorbenzotrichlorid entstanden ist, Chlorbenzoylchlorid erhält. Diese Annahme könnte eine Stütze darin finden, daß das Chlorbenzoylchlorid bei höherer Temperatur als das Chlorbenzalchlorid entsteht. Dagegen sprechen aber die mit Toluol selbst ausgeführten Versuche. Beim Erhitzen von Toluol mit Thionylchlorid im Rohr unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie beim *p*-Toluolsulfochlorid wurde nämlich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von H. Meyer Benzotrichlorid erhalten, aber kein Benzoylchlorid, das durch Luftfeuchtigkeit aus demselben hätte entstehen können.

Da die Beobachtungen beim *p*- und *o*-Toluolsulfochlorid mit den von Schädler seinerzeit gemachten in Übereinstimmung standen, wurden auch Versuche mit *m*- und *o*-Xyloldisulfochlorid angestellt, um die von Schädler erhaltene Verbindung neuerlich herzustellen, beziehungsweise um festzustellen, ob die isomeren Verbindungen sich Thionylchlorid gegenüber analog verhalten.

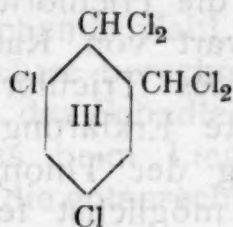
Die Resultate dieser Versuche zeigten nunmehr neuerdings, in welchem hohem Maße das Ergebnis der Einwirkung des Thionylchlorids von der Temperatur, bei welcher dieselbe erfolgt, abhängig

¹ Ann. d. Chem., 226, 20 (1884).

² Bad. A. u. S. F. Verf. zur Darst. von Chloriden arom. Carbonsäuren D. R. P. 331696 Ch. Zentralbl. 1921, II, 558.

ist. Ferner verhielten sich auch hier, ähnlich wie beim *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid, die beiden Isomeren nicht gleichmäßig.

o-Xyloldisulfochlorid blieb, mit Thionylchlorid erhitzt, bei 170° noch unverändert, bei 200° gab es ein nicht einheitliches Öl, bei 250° entstand ein sechsfach chloriertes Produkt, welches auf Grund seiner Analyse und der Analogie zu den entsprechenden Derivaten der Toluolsulfochloride am ehesten als ein im Ring zweimal und in den beiden Methylgruppen ebenfalls je zweimal chloriertes Xylol (III) aufzufassen ist. Bei 320° wurde ein Produkt erhalten, das schon im Bombenrohr zu langen, weißen Nadeln erstarrte, einen Schmelzpunkt von 193 bis 196° zeigte und ein noch höher chlorierter Kohlenwasserstoff sein dürfte. Die Entstehung einer Verbindung mit COCl-Gruppen wurde beim *o*-Xyloldisulfochlorid nicht beobachtet.



Das feste *m*-Xyloldisulfochlorid (Schmelzpunkt 129°) blieb beim Erhitzen mit Thionylchlorid bei 200° noch unverändert. Bei 230° entstand auch hier ein gefärbtes Öl, das offenbar ein Zwischenprodukt der Thionylchlorideinwirkung darstellt. Bei 240° wurde die von Schadler bereits beschriebene Verbindung $C_8H_2O_2Cl_4$ (I) erhalten, die durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr in eine Säure von der Zusammensetzung einer Dichlorisophtalsäure übergeführt werden konnte. Eine Dichlorisophtalsäure haben nun bereits Claus und Burstert¹ durch Oxydation des festen Dichlor-*m*-xylols dargestellt. Der Schmelzpunkt der aus dem Thionylchlorideinwirkungsprodukte erhaltenen Säure stimmte ziemlich genau mit demjenigen der Claus-Burstert'schen Säure überein. Die Konstitution der letztgenannten Säure ergibt sich aus folgenden Feststellungen. Koch² erhielt aus *m*-Xylol bei der Einwirkung von Chlor nebeneinander ein festes und ein flüssiges Dichlor-*m*-xylol. Ersteres wurde auch von Claus und Burstert³ dargestellt. Die Stellung der Substituenten in dieser Verbindung wies einerseits Koch nach, indem er aus derselben mit Hilfe der Fittig'schen Synthese Durol darstellte, andererseits auch Claus gemeinsam mit Runschke⁴ durch Überführung in das Dichlorxylochinon (IV). Dem festen Dichlor-*m*-xylol kommt demnach die Formel V und folglich der aus

¹ Journ. f. prakt. Chem., 41, 558 (1890.)

² Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 23, 2319 (1890).

³ L. c., p. 555.

⁴ Journ. f. prakt. Chem., 42, 110 (1890).

demselben durch Oxydation erhaltenen Dichlorisophtalsäure das Schema VI zu.

Aus dem flüssigen Dichlorxylol erhielt andererseits Koch durch die Fittig'sche Synthese Prehnitol, ersterem ist also wohl die Formel VII zuzuschreiben. Wischin¹ konnte bei der Behandlung des auch in vorliegender Mitteilung bearbeiteten festen *m*-Xyloldisulfochlorids mit Phosphorpentachlorid das eben erwähnte flüssige Dichlor-*m*-xylol als Einwirkungsprodukt isolieren und nahm folglich in dem festen Xyloldisulfochlorid die durch die Formel VIII zum Ausdruck gebrachte Stellung der Substituenten an. Die gleiche Stellung der Substituenten hätte man dann auch für das bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das feste *m*-Xyloldisulfochlorid erhaltene Dichlorisophtalsäurechlorid erwarten müssen. Die diesem Säurechlorid zugrunde liegende Säure hätte also, trotz der nahen Übereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem der Claus-Burstert'schen Säure, mit der letzteren stellungs-isomer sein sollen. Zur Aufklärung dieser Frage wurde die Claus-Burstert'sche Säure nach den Angaben der Literatur neuerlich dargestellt und dann in das Chlorid (IX) übergeführt, dessen Schmelzpunkt mit dem des Schadler'schen Produktes übereinstimmte. Zur einwandfreien Identifizierung schienen jedoch die Ester geeigneter. Es wurden deshalb aus beiden Säurechloriden — aus dem der nach den Angaben der Literatur dargestellten Claus-Burstert'schen Säure und aus dem Schadler'schen Produkte — die Methylester dargestellt. Es zeigte sich, daß die Schmelzpunkte der beiden Ester identisch waren und daß auch der Mischschmelzpunkt keine Depression ergab, daß also beide Ester und folglich auch die ihnen zugrunde liegenden Säuren als identisch zu betrachten sind.

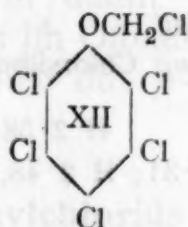
Dem von Schadler seinerzeit zuerst dargestellten Dichlorisophtalsäurechlorid kommt also offenbar die durch die Formel IX ausgedrückte Stellung der Substituenten und nicht die der Formel I zu. Die oben besprochenen Übergänge sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Man ist also zu der Annahme gezwungen, daß entweder beim Austausch der Sulfochloridreste gegen Chlor durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids oder bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das feste *m*-Xyloldisulfochlorid eine Umlagerung vor sich geht. Behufs definitiver Aufklärung dieser Verhältnisse sollen weitere Versuche angestellt werden, wobei auch die für das feste *m*-Xyloldisulfochlorid angenommene Formel überprüft werden soll.²

¹ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 23, 3113 (1890).

² Die in der Zwischenzeit ausgeführte Untersuchung stellt eine baldige Klärung dieser Fragen in Aussicht.

Thionylchlorid bei 240 bis 250° ein Produkt, das sechs Chloratome im Molekel enthielt und aus dem beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge im Rohr Pentachlorphenol entstand. Auf Grund dieser Beobachtungen scheint also ein in der Methoxylgruppe einmal chloriertes Pentachloranisol (XII) vorzuliegen, welches ein Analogon zu der von Wienerberger hergestellten Verbindung bildet. Wurde kürzere Zeit oder auf eine niedrigere Temperatur erhitzt, so ergab sich immer als Zwischenprodukt ein gelbes Öl von unkonstantem Siedepunkt, dessen Analyse auf keine Formel stimmte und aus dem bei nochmaligem weiteren Erhitzen mit Thionylchlorid die oben erwähnte Verbindung erhalten werden konnte.



Die endgültig festgelegten Ergebnisse der vorstehend besprochenen Versuche mögen in folgendem zusammengefaßt werden:

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Toluolsulfochlorid entsteht je nach den Versuchsbedingungen primär *p*-Chlorbenzoylchlorid, beziehungsweise Chlorbenzalchlorid. Ähnlich verhält sich das *m*-Xyloldisulfochlorid, welches neben dem von Schädler dargestellten Dichlorisophtalsäurechlorid unter geänderten Versuchsbedingungen auch eine sauerstofffreie Verbindung mit acht Chloratomen gibt. Beim *o*-Toluolsulfochlorid wurde vorläufig nur *o*-Chlorbenzoylchlorid erhalten, während bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das *o*-Xyloldisulfochlorid nur ein sechsfach chloriertes sauerstofffreies Produkt isoliert werden konnte. Aus dem *p*-Anisolsulfochlorid entstand in Übereinstimmung mit den seinerzeitigen Versuchen von Wienerberger eine Verbindung, welche als ein im Kern fünffach und in der OCH_3 -Gruppe einmal chloriertes Produkt aufzufassen ist.

Versuchsteil.

I. Einwirkung des Thionylchlorids auf *p*-Toluolsulfochlorid.

a) 5 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden mit 15 g Thionylchlorid 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukte wurde zunächst das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, dann der verbleibende Kolbeninhalt einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach ein paar Tropfen Vorlauf, die noch hauptsächlich Thionylchlorid waren, ging bei 27 mm Druck von 110 bis 160° ein Öl über. Auch durch mehrmaliges fraktioniertes Destillieren konnte aus demselben kein konstant siedendes Produkt

erhalten werden. Das Öl gab bei der Analyse Werte, die auf keine Formel stimmten. Wurde die Einwirkung des Thionylchlorids ganz analog, wie oben beschrieben, jedoch bei 200° vorgenommen, so ging nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bei der Vakuumdestillation nach einigen Tropfen Vorlauf bei 127 bis 132° (22 mm) ein rot gefärbtes Öl über, dem als Nachlauf noch ein Tropfen eines gelben Öles folgte. Die Mikroanalyse des rot gefärbten, konstant siedenden Öles, das schwerer als Wasser war, ergab Zahlen, die mit den für *p*-Chlorbenzalchlorid berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·515 mg Substanz gaben 7·125 mg Kohlensäure und 1·00 mg Wasser.
 4·499 mg " " 7·145 mg " 1·06 mg "
 5·904 mg " " 12·915 mg Chlorsilber.

$C_7H_5Cl_3$: Ber. C 42·99; H 2·58; Cl 54·43.
 Gef. C 43·04, 43·31; H 2·48, 2·64; Cl 54·12.

Durch Abdampfen mit Wasser konnte das Öl in eine weiße Verbindung vom Schmelzpunkt 230° übergeführt werden. Beim Erhitzen von 2 g des Öles im Bombenrohr mit Wasser durch 4 Stunden auf 200° schieden sich weiße Blättchen ab, die, aus Xylol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 235 bis 236° zeigten und durch diesen Schmelzpunkt mit *p*-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 236 bis 237°)¹ identifiziert werden konnten. Aus 2 g Öl wurden 1·8 g dieser Krystallmasse erhalten. Auf Grund der angeführten Daten unterliegt es keinem Zweifel, daß das Öl *p*-Chlorbenzalchlorid (Siedepunkt 234°)² ist. Aus 5 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden 2·8 g *p*-Chlorbenzalchlorid erhalten, d. s. 54% der Theorie.

b) 5 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden hierauf mit Thionylchlorid, wie schon beschrieben, diesmal jedoch auf 240° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids ging im Vakuum ein schwach gelb gefärbtes Öl über, welches, auf Eis gestellt, sofort zu langen, weißen Nadeln erstarrte, um bei Zimmertemperatur wieder flüssig zu werden. Es rauchte stark an der Luft und destillierte unter Atmosphärendruck bei 222°. Der Schmelzpunkt lag bei 13 bis 14°. Die Analysen sowie die Übereinstimmung der angeführten physikalischen Konstanten bewiesen das Vorliegen von *p*-Chlorbenzoylchlorid (Schmelzpunkt 16°³; Siedepunkt 220 bis 222°⁴, bei 18 mm Druck 111·5°⁵).

¹ Beilstein und Schlun, Ann. d. Chem., 133, 243 (1865).

² Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem., 146, 328 (1868).

³ Dittrich, Ann. d. Chem., 264, 175 (1891).

⁴ Emmerling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 8, 881 (1875).

⁵ Montagne, Rec. 19, 61 (1900).

4.920 mg Substanz gaben 8.72 mg Kohlensäure und 1.13 mg Wasser.
5.628 mg » » 9.93 mg » » 1.25 mg »
7.752 mg » » 12.925 mg Chlorsilber.

$C_7H_4OCl_2$: Ber. C 48.02; H 2.28; Cl 40.52.

Gef. C 48.35, 48.12; H 2.57, 2.49; Cl 41.24.

23 g *p*-Toluolsulfochlorid gaben 20 g *p*-Chlorbenzoylchlorid, entsprechend etwa 95% der Theorie. Mit Wasser verkocht erhielt man eine weiße Substanz, die sublimationsfähig war und deren Schmelzpunkt (235°) auf *p*-Chlorbenzoesäure¹ schließen ließ.

Im offenen Gefäße wirkte das Thionylchlorid auf *p*-Toluolsulfochlorid nicht ein; es wurden damit Versuche am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur und im Ölbad gemacht. Durch 24 Stunden mit Thionylchlorid erhitzt, blieb das *p*-Toluolsulfochlorid in beiden Fällen unverändert.

II. Einwirkung des Thionylchlorids auf *o*-Toluolsulfochlorid.

Beim Erhitzen von *o*-Toluolsulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden auf etwa 140° im Einschmelzrohr konnte nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids das *o*-Toluolsulfochlorid unverändert zurückerhalten werden. Wurde die Reaktion hingegen bei 200° vorgenommen, so ging nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bei 22 mm Druck zwischen 135 und 160° ein rot gefärbtes Öl über. Dieses enthielt, wie die Analyse zeigte, noch etwas Schwefel und ließ sich ähnlich wie die Substanz, welche durch 18stündiges Erhitzen von *p*-Toluolsulfochlorid mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 140° erhalten wurde, nicht reinigen. Erfolgte dann die Einwirkung des Thionylchlorids auf *o*-Toluolsulfochlorid bei 240°, so ging, nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids, im Vakuum nach ein paar Tropfen Vorlauf bei 137° (27 mm) ein hellgelb gefärbtes Öl über, wobei im Kolben ein großer Rückstand zurückblieb. Dieses Öl siedete bei normalem Luftdruck bei 233°, doch verkohlte hierbei ein großer Teil desselben. Das Öl war hygroskopisch und verwandelte sich schon beim bloßen Stehen mit Wasser in *o*-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 137°).² Die Analyse dieses Öles ergab Zahlen, die mit den für *o*-Chlorbenzoylchlorid berechneten in guter Übereinstimmung standen (Siedepunkt 235 bis 238°, respektive bei 773 mm 229 bis 230°³; bei 15 mm 110°.⁴)

¹ L. c.

² Kekulé, Ann. d. Chem., 117, 157 (1861).

³ Emmerling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 8, 883 (1875); Montagne Rec., 19, 56 (1900).

⁴ Fritsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 29, 2299 (1896).

0·2008 g Substanz gaben 0·3521 g Kohlensäure und 0·0466 g Wasser.

0·1989 g » » 0·3494 g » » 0·0428 g »

0·1920 g » » 0·3150 g Chlorsilber.

$C_7H_4OCl_2$: Ber. C 48·02; H 2·28; Cl 40·52.

Gef. C 47·84, 47·91; H 2·59, 2·41; Cl 40·59.

Die Ausbeute an *o*-Chlorbenzoylchlorid war immer schlecht. Aus 5 g *o*-Toluolsulfochlorid wurden 1·9 g *o*-Chlorbenzoylchlorid erhalten, also 41% der Theorie.

Da es bei den mit *p*- und *o*-Toluolsulfochlorid ausgeführten Versuchen recht auffällig erschien, daß man *o*- und *p*-Chlorbenzoylchlorid erhielt und es vielleicht denkbar war, daß als primäres Produkt *o*- und *p*-Chlorbenzotrichlorid entstanden, die dann unter Einfluß der Luftfeuchtigkeit *o*- und *p*-Chlorbenzoylchlorid gaben, wurden unter genau denselben Bedingungen Versuche auch mit Toluol ausgeführt. In Übereinstimmung mit den Angaben von Hans Meyer entstand jedoch, wenn Toluol mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 220° erhitzt wurde, Benzotrichlorid, nie aber Benzoylchlorid.

III. Einwirkung des Thionylchlorids auf *o*-Xyloldisulfochlorid.

Beim Erhitzen von *o*-Xyloldisulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 170° wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wieder gewonnen. Erfolgte die Einwirkung bei 200°, so ging nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bei 180° unter einem Druck von 11 mm ein rot gefärbtes, anscheinend nicht einheitliches Öl über, welches nach wiederholter Destillation den Siedepunkt von 215 bis 220° (14 mm) zeigte und aus dessen Analysen sich keine Formel berechnen ließ. Beim Erhitzen von 5 g Xyloldisulfochlorid mit 15 g Thionylchlorid durch 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° entstand als Reaktionsprodukt eine dunkelgelbe Flüssigkeit. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids verbleibende Rückstand konnte zur Krystallisation gebracht werden. Es bildeten sich hierbei sehr schöne, große, lange Nadeln, die zu Sternen vereinigt waren. Sie wurden von noch vorhandenem Öl durch Absaugen getrennt und dann einige Male aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 78°. Aus Eisessig krystallisierte dieser Körper in zu Sternen vereinigten Nadeln, aus Alkohol schieden sich viereckige Körner ab. Beim Eindampfen einer benzolischen Lösung bildete sich eine moosartige Krystallisation. Die Verbindung war in Äther, Benzol, Xylol leicht löslich. Die Analyse der vakuumgetrockneten Krystalle gab Zahlen, die mit den für die Formel $C_8H_4Cl_6$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1599 g Substanz gaben 0.1808 g Kohlensäure und 0.0235 g Wasser.

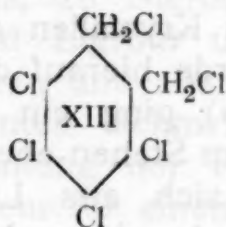
0.1802 g > > 0.2008 g > > 0.0252 g >

0.1990 g > > 0.2256 g > > 0.0268 g >

0.1461 g > > 0.4005 g Chlorsilber.

$C_8H_4Cl_6$: Ber. C 30.70; H 1.29; Cl 68.01.
Gef. C 30.85, 30.40, 30.92; H 1.64, 1.57, 1.50; Cl 67.82.

Auf Grund der Analysen und der Analogie zum *p*-Toluolsulfochlorid dürfte das vorliegende Produkt als ein in den beiden Seitenketten je zweimal chloriertes Dichlorxylol (III) aufzufassen sein. Immerhin kommt auch noch ein im Kern vierfach und in den beiden Methylketten nur einmal chloriertes Produkt (XIII) in Betracht. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.



Aus 12 g *o*-Xyloldisulfochlorid wurden im günstigsten Falle roh 11 g dieses Körpers erhalten, was eine Ausbeute von 88% der Theorie ausmacht. Das bei mehreren Versuchen neben den Krystallen erhaltene ölige Produkt wurde vereinigt einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach ein paar Tropfen Vorlauf, die noch Thionylchlorid enthielten, ging zwischen 206 bis 220° (14 mm) ein rot gefärbtes Öl über, welches noch Schwefel enthielt. Wurde dieses Öl mit seiner dreifachen Menge Thionylchlorid im Einschmelzrohr 12 bis 18 Stunden auf 250° erhitzt, so erhielt man wieder Krystalle vom Schmelzpunkt 78°. Es war also evident, daß dieses Öl ein Zwischenprodukt auf dem Wege vom *o*-Xyloldisulfochlorid zu der Substanz von der Analysenformel $C_8H_4Cl_6$ darstellt. Der Reaktionsverlauf konnte nach der Farbe des Rohrinhaltes beurteilt werden. Zeigte dieser eine rote Farbe, so war erst das Öl entstanden, war hingegen die Masse bereits hellgelb gefärbt, so konnte man daraus mit Sicherheit schließen, daß sich schon die krystallinische Verbindung von der Formel $C_8H_4Cl_6$ gebildet hatte. Die beste Ausbeute wurde erhalten, wenn man das *o*-Xyloldisulfochlorid zuerst durch 12 Stunden mit Thionylchlorid auf 230 bis 240° erhitzte, dann das entstandene rote Öl im Vakuum destillierte und es hierauf neuerlich mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 18 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° erhitzte. Wie sehr es bei all diesen Reaktionen auf genaues Einhalten der Temperatur ankommt, zeigt ein Versuch, bei welchem die Einwirkung des Thionylchlorids unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei 320° vorgenommen wurde. Das Reaktionsprodukt erstarrte in diesem Falle schon in der Röhre zu

langen, weißen Nadeln, wobei auch Schwefelabscheidung beobachtet werden konnte. Die Krystalle ließen sich gut aus Eisessig umkrystallisieren und zeigten hierauf einen Schmelzpunkt von 193 bis 196°. Das Produkt sublimierte ohne Rückstand und dürfte ein höher chlorierter Kohlenwasserstoff sein, der noch weiter untersucht werden soll.

IV. Einwirkung des Thionylchlorids auf *m*-Xyloldisulfochlorid.

Beim Erhitzen von festem *m*-Xyloldisulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 36 Stunden im Einschmelzrohr auf 200° trat noch keine Reaktion ein, bei 230° konnte hingegen ein Reaktionsprodukt erhalten werden, welches bei der Vakuumdestillation ein Öl gab, aus dem eine kleine Menge von Krystallen sich abschied. Wurde die Einwirkung bei 240° vorgenommen, so trat schon nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids Abscheidung einer kleinen Menge von Krystallen auf. Das von diesen durch Absaugen getrennte Öl wurde hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 205° (22 mm) ging ein rot gefärbtes Öl über, aus welchem sich nach einigem Stehen ebenfalls weiße Krystallplättchen absetzten. Diese ließen sich aus Ligroin sehr gut umkrystallisieren und wurden durch einen Mischschmelzpunkt mit den Krystallen identifiziert, die sich schon beim Abdestillieren des Thionylchlorids abgeschieden, sowie mit jenen, die sich beim Erhitzen auf 230° gebildet hatten. Die Ausbeute an Krystallen war jedoch bei einer Einwirkungstemperatur von 240° viel besser, als bei 230°. Der konstante Schmelzpunkt dieser Krystalle war 75·5 bis 76·5°. Dieser Schmelzpunkt, sowie alle anderen Eigenschaften stimmten auf das seinerzeit von Schadler gefundene Produkt. Die Angaben Schadlers finden nur in einem Punkte keine Bestätigung; er gibt nämlich an, daß er die Verbindung $C_8H_2O_2Cl_4$ beim Erhitzen von *m*-Xyloldisulfochlorid mit Thionylchlorid durch 15 Stunden auf 180° erhielt. Bei allen Versuchen, die unter Einhaltung dieser Bedingungen ausgeführt wurden, blieb aber das *m*-Xyloldisulfochlorid noch unverändert. Das Schadler'sche Produkt entstand, wie oben erwähnt, erst beim Erhitzen auf 230 bis 240°. Es dürfte sich hier um einen Unterschied in der Art der Ablesung der Temperatur handeln. Bei allen neuerdings angestellten Versuchen wurde das Thermometer so eingestellt, daß die Quecksilberkugel sich in der Höhe der Eisenröhren, in welchen die Einschmelzröhren lagen, befand. Falls das Thermometer höher angebracht wurde, zeigte es eine wesentlich niedrigere Temperatur an. Schadler dürfte nun versehentlich das Thermometer zu hoch angebracht haben. Das Thionylchlorideinwirkungsprodukt vom Schmelzpunkt 75·5 bis 76·5 gab bei der neuerlich durchgeführten Chlorbestimmung einen mit der Formel $C_8H_2O_2Cl_4$ übereinstimmenden Wert.

0·1329 g Substanz gaben 0·2788 g Chlorsilber.

$C_8H_2O_2Cl_4$: Ber. Cl 52·17; gef. Cl 51·90.

Es gelang sehr leicht, von dieser Verbindung ausgehend, wohl charakterisierte Derivate herzustellen. Aus 0.8 g konnten durch Erhitzen mit Wasser auf 200° 0.65 g von sehr schön krystallisierenden, langen, zu Sternen vereinigten, seidenfeinen Krystallen erhalten werden. Aus heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigten dieselben den konstanten Schmelzpunkt 279 bis 281°. Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für eine Dichlorisophtalsäure berechneten in Übereinstimmung standen.

6.51 mg Substanz gaben 9.89 mg Kohlensäure und 1.15 mg Wasser.

$C_8H_4O_4Cl_2$: Ber. C 40.87, H 1.72; gef. C 41.45, H 1.98.

1.8 g des Schadler'schen Produktes wurden dann mit Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt. Schon beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung weiße, zu Sternen vereinigte Krystalle ab (1.4 g), die in Benzol und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht löslich waren und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 97 bis 98° zeigten. Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz ergab einen Wert, der mit dem für einen Dichlorisophtalsäuremethylester berechneten übereinstimmte.

0.1837 g Substanz gaben 0.3251 g Jodsilber (nach Zeisel).

$C_8H_2O_2Cl_2(OCH_3)_2$: Ber. OCH_3 23.59; gef. OCH_3 23.39.

Beim Erhitzen mit Anilin entstand eine Verbindung vom Schmelzpunkt 205°, die offenbar das Anilid der Dichlorisophtalsäure darstellt.

In der Literatur ist nur eine Dichlorisophtalsäure beschrieben, das ist die von Claus und Burstert¹ dargestellte 4, 6-Dichlorisophtalsäure. Da es nun recht auffällig war, daß die aus dem Schadler'schen Produkt erhaltene Säure, die eine 2, 4-Dichlorisophtalsäure sein soll, fast den gleichen Schmelzpunkt wie die eben erwähnte 4, 6-Dichlorisophtalsäure (280°) zeigte, wurde die letztere nach dem in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt.

Zu diesem Behufe wurde *m*-Xylol nach den Angaben von Claus und Burstert chloriert, aus dem Chlorierungsprodukt das 4, 6-Dichlor-*m*-xylol isoliert und dieses dann, wie in der zitierten Arbeit beschrieben, zur Dichlorisophtalsäure oxydiert. Die so erhaltene Säure zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 276°. Ein Mischschmelzpunkt von dieser Säure mit der aus dem Schadler'schen Chlorid durch Verseifung erhaltenen Säure lag bei 277°, es konnte also keine Depression beobachtet werden. 2 g der Claus-Burstert'schen Säure wurden dann mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt. Dieses zeigte, aus Ligroin umkrystallisiert,

¹ Journ. f. prakt. Chem., 41, 558 (1890).

den konstanten Schmelzpunkt von 75° . Mit Methylalkohol behandelt, gab es den Methylester vom konstanten Schmelzpunkt 94 bis 95° . Der Mischschmelzpunkt von diesem Methylester mit dem aus dem Schadler'schen Produkt erhaltenen Methylester (Schmelzpunkt 97 bis 98°) lag bei 95 bis 97° . Demnach scheinen beide Säuren identisch zu sein. Über die Schwierigkeiten, mit denen die Deutung dieser Tatsache verbunden ist, wurde bereits im theoretischen Teil gesprochen.

Den großen Einfluß, den die Temperatur, bei welcher die Einwirkung des Thionylchlorids auf das *m*-Xyloldisulfochlorid vor sich geht, auf die Natur des entstandenen Reaktionsproduktes ausübt, zeigen folgende Versuche.

10 g *m*-Xyloldisulfochlorid wurden mit 30 g Thionylchlorid durch 24 Stunden im Einschmelzrohr diesmal jedoch nicht auf 240° sondern auf 260° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte eine hellgelbe Flüssigkeit dar. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids schieden sich sehr schöne, lange Nadeln ab; sie wurden von noch vorhandenem Öl abgenutscht und dann einige Male aus Eisessig umkrystallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 113 bis 114° . Diese Krystalle waren leicht löslich in Ligroin und Benzol, unlöslich in Alkohol. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8$ in Übereinstimmung standen.

0.1866 g Substanz gaben 0.1739 g Kohlensäure und 0.0110 g Wasser.

0.1870 g „ „ „ 0.1752 g „ „ „ 0.0108 g „

0.1049 g „ „ „ 0.3140 g Chlorsilber.

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8$: Ber. C 25.16 ; H 0.53 ; Cl 74.31 .

Gef. C 25.42 , 25.56 ; H 0.66 , 0.65 ; Cl 74.05 .

Auf Grund der Entstehung sowie der Analogie mit den Beobachtungen beim *p*-Toluolsulfochlorid kann die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_8$ nur ein in den beiden Methylgruppen je dreifach chloriertes Dichlorxylol sein (X) oder ein im Kern vierfach und in den beiden Methylgruppen je zweifach chloriertes Xylol (XI).

Aus 5 g *m*-Xyloldisulfochlorid wurden 4.5 g dieser Substanz erhalten, was etwa 71% der Theorie entspricht. Die Ausbeute war jedoch nicht immer so gut, oft entstand ebensoviel Öl wie feste Substanz. Wurde dieses Öl, welches man durch Abpressen vom krystallisierten Körper trennte, im Vakuum destilliert und dann neuerlich mehrere Stunden mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 260° erhitzt, so erhielt man weitere Mengen des krystallisierten Produktes vom Schmelzpunkt 113 bis 114° . Im Vakuum destilliert, zersetzte sich dasselbe.

Bei noch höherer Temperatur (315 bis 320°) entstand auch aus dem *m*-Xyloldisulfochlorid bei der Einwirkung von Thionylchlorid, ähnlich wie beim ortho-Derivat, unter Schwefelabscheidung

ein Reaktionsprodukt, das sich beim Erkalten des Rohrinhaltes krystallinisch abschied und das ein höher chloriertes Produkt darstellen dürfte. Diese Verbindung soll noch näher untersucht werden.

V. Einwirkung des Thionylchlorids auf *p*-Anisolsulfochlorid.

Aus *p*-Anisolsulfochlorid und Thionylchlorid wurde bei 220° nach entsprechender Aufarbeitung ein Öl erhalten, dessen Analysen keine mit einer möglichen Formel übereinstimmende Werte ergaben.

Hierauf wurden 5 g Anisolchlorid mit 15 g Thionylchlorid durch 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt. Als Reaktionsprodukt entstand hierbei eine gelbe Flüssigkeit, welche suspendierten Schwefel enthielt. Diese wurde in Eiswasser gegossen und nach dem Zersetzen des Thionylchlorids ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers schieden sich weiße, nadelförmige Krystalle ab. Aus dem abfiltrierten Schwefel konnte durch Auskochen mit Xylol auch noch eine ziemliche Quantität dieser Krystalle erhalten werden. Beide Krystallabscheidungen wurden vereint zuerst aus Benzol und dann aus Eisessig umkrystallisiert; der konstante Schmelzpunkt lag bei 211 bis 213°. Die Krystalle waren schwer löslich in Äther, unlöslich in Alkohol und Ligroin. In der Wärme lösten sie sich in Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton, in der Kälte in Xylol und Schwefelkohlenstoff. Die vakuumtrockene Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_7H_2OCl_6$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1822 g Substanz gaben 0.1756 g Kohlensäure und 0.0110 g Wasser.

0.2218 g » 0.2165 g » 0.0116 g »

0.1278 g » 0.3491 g Chlorsilber.

$C_7H_2OCl_6$: Ber. C 26.69; H 0.64; Cl 67.58.

Gef. C 26.29, 26.63; H 0.67, 0.58; Cl 67.58.

Bei der soeben beschriebenen Art der Aufarbeitung war die Ausbeute schlecht, aus 5 g Anisolchlorid konnten nur 1.8 g des Reaktionsproduktes erhalten werden. Bei Versuchen, die Ausbeute zu verbessern, zeigte es sich zunächst, daß durch Überdestillieren des vom Thionylchlorid befreiten Reaktionsproduktes im Vakuum die Ausbeute auch nicht verbessert werden konnte, da das Destillat zwar im Kühler zu langen Nadeln erstarrte, aber ein ansehnlicher Teil im Destillationskolben verkohlte. Zweckmäßiger erwies sich die Wasserdampfdestillation. Hierbei wurden aus 10 g *p*-Anisolsulfochlorid 2 g eines gelben Öls neben einem weißen, sich zu Klumpen ballenden, noch ölhaltigen, festen Produkt erhalten. Das Öl ließ sich weder durch Filtration noch durch Umkrystallisieren von dem festen Körper vollständig abtrennen. Die feste Substanz konnte jedoch durch Sublimation vom Öl getrennt werden. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt von 214°, der also um einen

Grad höher lag als derjenige des durch Krystallisation früher erhaltenen Stoffes. Am zweckmäßigsten erwies es sich jedoch, die ölhaltigen Klumpen auf einer Tonplatte fest abzapressen, wobei von 10 g *p*-Anisolsulfochlorid ausgehend, 7.2 g an fester Substanz erhalten wurden. Das in den Tonplatten zurückgebliebene Öl ließ sich denselben durch Äther entziehen. Das Öl konnte dann durch neuerliches Erhitzen mit der dreifachen Menge Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf 250° in das feste Produkt vom Schmelzpunkt 213° übergeführt werden. Infolge des großen Druckes gingen sehr viele Röhren zugrunde. Um dies möglichst zu vermeiden, erwies es sich am vorteilhaftesten, die Röhren zunächst durch 12 bis 14 Stunden auf 220° zu erhitzen, wobei das Reaktionsprodukt eine grünlichschwarze Farbe annahm, dann zuerst das Thionylchlorid bei Atmosphärendruck und hierauf das Reaktionsprodukt im Vakuum überzudestillieren. Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Öl wurde neuerlich mit der dreifachen Menge Thionylchlorid durch 12 Stunden, und zwar nun auf 250° erhitzt, wobei die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annahm und beim Aufarbeiten das vorher besprochene Produkt vom Schmelzpunkt 213° lieferte. Aus der Färbung des Bombeninhaltes konnte man stets schließen, ob die Reaktion schon vollständig vor sich gegangen war.

Um die Konstitution dieser Verbindung zu ermitteln, wurde zuerst eine Methoxylbestimmung gemacht, die, entsprechend den seinerzeitigen Beobachtungen von Wienerberger negativ ausfiel. Beim Kochen mit Ammoniak oder Kalilauge blieb die Substanz unverändert. Nun wurden 1.25 g Substanz mit 2.5 g Kalilauge und 25 cm³ Alkohol 8 Stunden auf 200° im Einschmelzrohr erhitzt. Das aus dem Rohr mit Wasser herausgespülte Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure gefällt und gab 0.97 g einer festen Substanz. Diese wurde zuerst aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert. Es schieden sich hierbei weiße Nadeln von konstantem Schmelzpunkt 187° aus, die im trockenen Zustand heftig zum Nießen reizten, unter teilweiser Zersetzung sublimierten und ein gelbes Silbersalz gaben. Die von diesem Körper gemachte Chlorbestimmung, sowie sein Schmelzpunkt und alle seine anderen Eigenschaften wiesen auf Pentachlorphenol (Schmelzpunkt 186 bis 187°)¹ hin.

0.1552 g Substanz gaben 0.4173 g Chlorsilber.

C_6Cl_5OH : Ber. Cl 66.57; gef. Cl 66.52.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Verbindung $C_7H_2OCl_6$ als ein im Methoxylrest einmal chloriertes Pentachloranisol (XII) aufzufassen ist.

¹ Merz und Weith, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 5, 458 (1872).

Über die Oxydation von 1,4- und 1,5-Oxyden

Von

Adolf Franke und Fritz Lieben

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

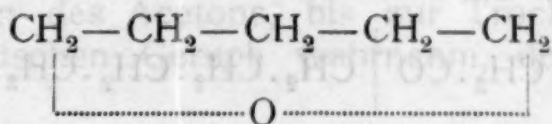
In einer früheren Arbeit¹ konnten wir zeigen, daß 1,6-, 1,8- oder 1,10-Diole bei der Einwirkung von Schwefelsäure 1,4- oder 1,5-Oxyde liefern, wobei es sich als gleichgültig erwies, welche Stellung die Hydroxyle in den Glykolen einnehmen. Es ergab sich dies aus den Oxydationsprodukten der erhaltenen Oxyde: vorwiegend Bernsteinsäure und Essigsäure, beziehungsweise Bernsteinsäure und *n*-Buttersäure, Bernsteinsäure und *n*-Capronsäure.²

Die Frage blieb unentschieden, ob die erhaltenen Oxyde 1,4- oder 1,5-Oxyde sind, ob die »Ringverengung« schon bei den 1,5-Diolen eintritt oder erst bei den 1,6-Diolen.

Deshalb veranlaßte der eine von uns Fräulein Susi Glaubach, einige Oxyde, deren Konstitution durch Synthese einwandfrei festgestellt war, der Oxydation zu unterwerfen, um zu sehen, ob man aus den Oxydationsprodukten auf die Konstitution des Oxydes (1,4- oder 1,5-) einen Rückschluß ziehen kann.

Es wurden oxydiert: 1,5-Oxidopentan, 1,4-Oxidopentan, 1,5-Oxidohexan und 1,5-Oxido-5-Methylhexan. Alle diese Oxydationen wurden mit einprozentiger Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Das 1,5-Oxidopentan



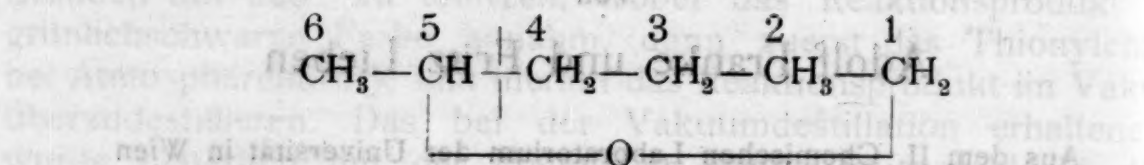
¹ Monatshefte für Chemie, 35, 929.

² Jegorow, Journ. der russ. chem. Ges., 22, 389.

liefert bei der Oxydation glatt Glutarsäure, woraus sich ergibt, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 1,5-Pentandiol keine Ringverengerung eintritt, wie sie von Franke und Lieben¹ beim 1,6-Hexandiol gezeigt wurde und dieser Umstand beweist, daß 1,5-Oxyde existenzfähig sind.

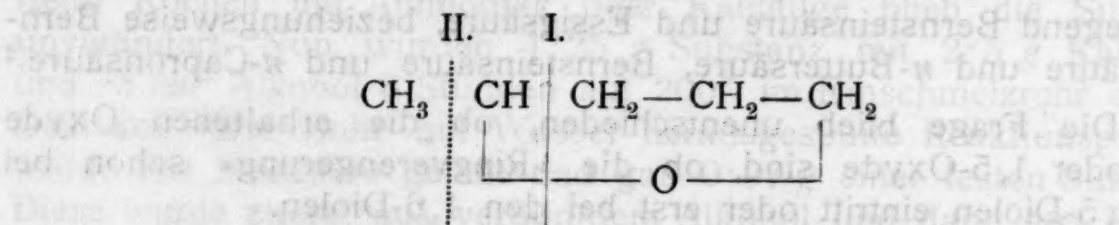
Sobald jedoch in einem 1,5-Oxyd noch eine Methylgruppe vorhanden ist, also die beiden durch Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffe nicht primär gebunden sind, sondern der eine Kohlenstoff primär, der andere sekundär, so erhält man bei der Oxydation nicht mehr Glutarsäure, sondern hauptsächlich Bernsteinsäure.

So gibt das 1,5-Oxidohehexan



hauptsächlich: Bernsteinsäure und Essigsäure, die jedoch, nach dem Silbersalz zu schließen, nicht ganz rein ist. Glutarsäure konnte nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

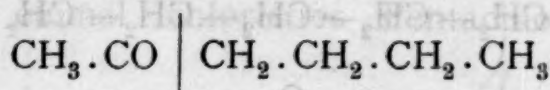
Das zeigt, daß die Oxydation zwischen den Kohlenstoffen 4 und 5 angreift, daß also, wenn man so sagen darf, der Ring hauptsächlich innen auseinandergeht. Dies stimmt auch überein mit dem Oxydationsbilde, das wir beim 1,4-Oxidopentan, dem Isomeren des 1,5-Oxidopentan erhalten.



I. hauptsächlich Essigsäure + Oxalsäure (statt der zu erwartenden Malonsäure).

II. wenig Ameisensäure + Bernsteinsäure.

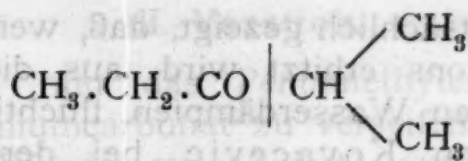
Wir möchten hier auf die Arbeiten von Popoff und Wagner² hinweisen, die sich eingehend mit der Oxydation der Ketone beschäftigt haben. Sie stellten sich die Oxydation so vor, daß sie primär eine Hydrolysierung annahmen, mit darauffolgender Spaltung, wobei der Grad der Hydrogenisation, der beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffe bestimmend ist, und zwar so, daß der wasserstoffärmere Kohlenstoff leichter hydrolysiert wird als der wasserstoffreichere. So liefert



bei der Oxydation hauptsächlich Essigsäure + Buttersäure,

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 929.

² Journ. prakt., 44, 304.



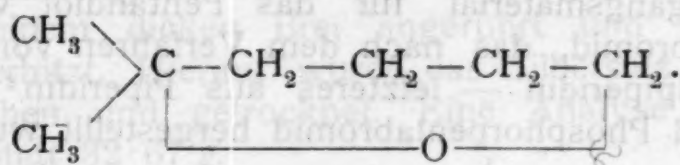
hauptsächlich Propionsäure + Aceton.

Es scheint die Oxydation bei den Oxyden ähnlich wie bei den Ketonen zu verlaufen.

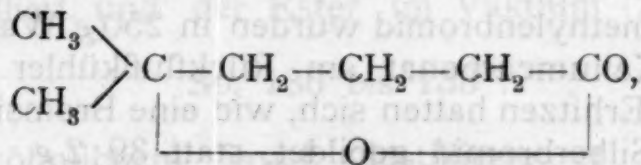
Es sei noch bemerkt, daß das 1,5-Oxidohexan, das wir aus 1,5-Hexandiol erhalten haben, identisch ist mit dem Oxyd, das von Franke und Lieben¹ aus dem 1,6-Hexandiol gewonnen wurde, was nicht nur daraus hervorgeht, daß sie denselben Siedepunkt und dasselbe spezifische Gewicht haben, sondern, daß sie bei der Oxydation dieselben Oxydationsprodukte liefern, und zwar das Oxyd aus 1,6-Hexandiol, sowie das Oxyd aus 1,5-Hexandiol, hauptsächlich Bernsteinsäure und Essigsäure.

Ist in einem Oxyd ein tertiär gebundener Kohlenstoff vorhanden, so geht die Oxydation nur bis zum Lakton, welches gegen weitere Oxydation sehr widerstandsfähig ist.

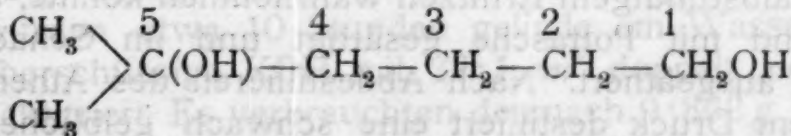
So gibt das 1,5-Oxido-5-Methylhexan



bei der Oxydation hauptsächlich das Lakton



und nur sehr wenig Aceton und Bernsteinsäure. Das Entstehen des Laktons aber zeigt gleichzeitig, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das 5-Methylhexan-1,5-Diol



dessen Konstitution durch die Synthese² gegeben ist, keine Ringverengung eingetreten ist. Außerdem wurde die Bildung des Laktons schon von Kovacevic³ bei der Oxydation dieses Diols beobachtet. Er dampfte nämlich die Oxydationsprodukte des Glykols, nach Abdestillieren des Acetons, bis zur Trockene ein, wobei er einen charakteristischen Geruch wahrnahm, den er dem Lakton zuschrieb.

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 931.

² Acetobutylalkohol + Methylmagnesiumjodid.

³ Kovacevic, Monatshefte für Chemie, 28, 1014.

Nun hat sich tatsächlich gezeigt, daß, wenn eine konzentrierte Salzlösung des Laktons erhitzt wird, aus dieser das Lakton frei wird, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Infolgedessen wurde es auch von Kovacevic bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte des Glykols nicht aufgefunden.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß wir in der Oxydation der Oxyde nicht nur ein Mittel besitzen, um zu entscheiden, ob zwei Oxyde isomer (z. B. $C_5H_{10}O$) oder identisch sind ($C_6H_{12}O$), sondern sie gibt uns auch die Möglichkeit, in vielen Fällen die Konstitution der Oxyde wie beim 1,5-Oxidopentan, 1,4-Oxidopentan, zu erkennen und aus dieser wieder können wir schließen, ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykole eine Ringverengerung stattgefunden hat oder nicht.

Experimenteller Teil.

Von Susi Glaubach.

Darstellung und Oxydation des 1,5-Pentandiol.

Als Ausgangsmaterial für das Pentandiol verwendete ich Pentamethylenbromid, das nach dem Verfahren von J. v. Braun¹ aus N-Benzoylpiperidin — letzteres aus Piperidin² und Benzoylchlorid — und Phosphorpentabromid hergestellt wurde.

I. Versuch.

24 g Pentamethylenbromid wurden in 250 g Wasser suspendiert und mit 10 g Kaliumcarbonat am Rückflußkühler gekocht. Nach sechsstündigem Erhitzen hatten sich, wie eine Bromsilberbestimmung ergab, 19·35 g Silberbromid gebildet, statt 39·2 g. Da die Flüssigkeit nach viertägigem Erhitzen sauer reagierte, wurden noch 5 g Kaliumcarbonat hinzugegeben und weiter erhitzt. Hierauf wurde das gebildete Oxyd, dessen charakteristischen Geruch man schon nach etwa halbstündigem Erhitzen wahrnehmen konnte, abdestilliert, der Rückstand mit Pottasche gesättigt und im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers ging bei gewöhnlichem Druck destilliert eine schwach gelbliche, eigenartig riechende, dickliche Flüssigkeit zwischen 236 bis 239° über. Ausbeute 3½ g.

Im Vakuum (11 mm) destilliert:

Sp. 129 bis 130°

Reines Glykol 2·2645 g

0·2088 g Substanz gaben 0·4407 g CO_2 und 0·2184 g H_2O .

Gef. 57·56 % C, 11·67 % H; ber. für $C_5H_{12}O_2$ 57·63 % C, 11·62 % H.

¹ B., 38, 2338; 1. 1905, 2. 493.

² Ladenburg, A., 247, 50.

II. Versuch.

Ich versuchte nun das Pentamethylenbromid mit einem Überschuß von Kaliumcarbonat zu verseifen. 45 g Pentamethylenbromid in 700 cm^3 Wasser suspendiert, wurden mit 56 g Kaliumcarbonat (der doppelten Menge als theoretisch erforderlich wäre) 7 Tage, bis eben das ganze Pentamethylenbromid verseift war, am Rückflußkühler erhitzt; das Oxyd wurde wie beim ersten Versuch abdestilliert, der Rückstand nach Übersättigen mit Pottasche im Schacherlapparat ausgeäthert und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging das Glykol im Vakuum (14 mm) destilliert, zwischen 133 bis 134° über.

Ausbeute 3 g.

Nach der Ausbeute zu schließen, scheint demnach ein Überschuß von Kaliumcarbonat die Bildung des Oxyds zu begünstigen.

III. Versuch.

Glatt geht die Darstellung des Glykols über das Diacetylprodukt.

20 g Pentamethylenbromid und 40 g Silberacetat wurden mit Eisessig zu einem dicken Brei angerührt und 9 Stunden am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Silbersalz abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Eine Analyse ergab 30·56 g Silberbromid statt 32·67 g.

Der überschüssige Eisessig im Filtrate des Silbersalzes wurde abdestilliert und der Ester im Vakuum (28 mm) destilliert.

Sp. 136 bis 138°.

Bei gewöhnlichem Druck destillierte er unter Zersetzung bei 241°.

Reiner Ester.....9·862 g.

9·862 g Ester, 75 cm^3 2-norm. Kalilauge (F. 1·054) und Alkohol wurden etwa 10 Stunden gelinde am Wasserbade erhitzt und die überschüssige KOH mit 27·1 cm^3 doppelt normaler Salzsäure zurücktitriert. Es verbrauchten demnach 9·862 g Ester zu ihrer Verseifung 52·3 cm^3 KOH statt 52·42 cm^3 . Nun wurde die ganze Flüssigkeit mit Pottasche übersättigt, die Alkoholschichte abgehoben, diese nochmals mit Pottasche geschüttelt und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Alkohols ging, im Vakuum destilliert, das Glykol zwischen 145 bis 147° bei 17 mm Druck über, Ausbeute 5 g. (Theoretische Ausbeute 5·45 g).

Unter gewöhnlichem Druck destilliert, ging es konstant bei 239° über.

Bevor ich Schwefelsäure auf das Glykol einwirken ließ, oxydierte ich dieses, um festzustellen, ob bei der Verseifung des Pentamethylenbromids das 1,5- oder 1,4-Diol entstanden war.

Das 1,5-Diol muß dann bei der Oxydation Glutarsäure geben.

2·2645 g Glykol wurden in eine Zweiliterflasche gespült und 917 cm³ einprozentiger Kaliumpermanganatlösung (die auf 4 Sauerstoffatome berechnete Menge) unter häufigem Schütteln hinzugesetzt. Nach zweiwöchigem Stehen wurde die ganze Flüssigkeitsmenge in eine große Schale umgeleert und am Wasserbade eingeeengt. Nachdem die Hauptmenge des Braunsteins abgesaugt war, wurde wieder eingeeengt, nochmals vom Braunstein filtriert und längere Zeit mit Äther extrahiert, um etwa vorhandene Neutralprodukte zu entfernen. Die so erhaltene Lösung, die an Äther nichts abgegeben hatte, wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das von Krystallen durchsetzt war. Diese wurden vorsichtig abgesaugt und getrocknet (0·9294 g, I). Schmelzpunkt 90 bis 93°.

Eine kleine Menge aus HNO₃ umkrystallisiert, zeigte einen noch niedrigeren Schmelzpunkt.

0·7783 g Säure mit 1/5-norm. Kalilauge (F. 1·052) neutralisiert verbrauchten 52·43 cm³, woraus sich das Äquivalentgewicht 70·69 ergibt; für Glutarsäure berechnet 66·03.

Das Öl, das von den Krystallen abgesaugt worden war, wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen; das Destillat mit 5 cm³ 1/5-norm. KOH (F. 1·052) neutralisiert, eingedampft und mit konzentrierter Silbernitratlösung das Silbersalz gefällt; beim Kochen trat Schwärzung ein. Trotz starken Einengens, schied sich aus dem Filtrate beim Erkalten nichts aus.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers und Trocknen im Vakuum blieb eine Säure (1·0106 g) zurück vom Schmelzpunkte 90 bis 95°.

Diese und die ersten Krystalle (I), die gewonnen wurden, scheinen Glutarsäure zu sein, die durch geringe Mengen von bei der Oxydation entstandenen Oxysäuren verunreinigt sind.

Nun wurden die beiden Säuren vereinigt, ganz kurze Zeit mit freier Flamme erhitzt, in Äther aufgenommen und filtriert.

Nach dem Trocknen im Vakuum schmolz die Säure jetzt scharf bei 97·5°.

Bei der Oxydation des Glykols war also nur Glutarsäure und Spuren von Ameisensäure entstanden.

Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, daß das Diol wirklich die 1,5-Stellung hat, ging ich daran, das Oxyd darzustellen.

Darstellung und Oxydation des 1,5-Oxidopentans.

3 g Glykol wurden nach Hochstetter¹ mit der dreifachen Menge 60 % Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 1073.

auf 110° erhitzt. Das Oxyd wurde hierauf aus einem Glyzerinbade bei 124° abdestilliert, mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Sp. 80 bis 82° .

Reines Oxyd.....1.7852 g.

0.6588 g Oxyd wurden mit der berechneten Menge (46 cm^3) einprozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur war noch eine schwache Färbung vorhanden; jedoch genügten ein paar Tropfen verdünnten H_2O_2 um die Lösung zu entfärben. Nun wurde wie früher vom Braunstein abgesaugt, eingeeengt, angesäuert, ausgeäthert und nach Abdunsten des Äthers der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Zur Neutralisation des Destillats genügten 4.3 cm^3 $\frac{1}{5}$ -norm. KOH. Die Untersuchung des Silbersalzes zeigte, daß wieder nur Ameisensäure entstanden war.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde am Wasserbade stark eingeeengt und ganz kurze Zeit über freier Flamme erhitzt. Aus Äther umkrystallisiert, zeigte die Säure den Schmelzpunkt 97.5° .

0.3534 g Substanz verbrauchten 26.6 cm^3 $\frac{1}{5}$ -norm. KOH (1.052) zur Neutralisation.

Äquivalentgewicht gefunden 66.45.

Für Glutarsäure berechnet 66.03.

An dieser Stelle möchte ich noch bemerken, daß eine Angabe in der Literatur¹, Glutarsäure verbrauche bei der Neutralisation mit KOH viel weniger als berechnet ist, nicht richtig ist. Dieser letzte Versuch und Versuche, die Herr Prof. Dr. A. Franke mit synthetisch dargestellter Glutarsäure ausführte, zeigten, daß Glutarsäure bei der Titration die richtigen Werte gibt.

Darstellung und Oxydation des 1,4-Oxidopentan.

Acetopropylalkohol, der nach Lipp² dargestellt worden war, wurde nach Ehrenthal³ reduziert und das so gewonnene 1,4-Pentandiol, dessen Konstitution durch die Synthese gegeben ist, mit 60 prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Das Oxyd wurde aus einem Glyzerinbade abdestilliert, mit CaCl_2 getrocknet und destilliert.

4.7 g Oxyd in 500 cm^3 Wasser suspendiert, wurden allmählich mit 41.1 % Kaliumpermanganatlösung versetzt. Anfangs konnte man eine rasche Abscheidung von Braunstein bemerken, die aber später langsamer wurde und erst nach mehrwöchigem Stehen war die

¹ Degener C., 1897, II. 936.

² B., 22, 1196; Kovacevic, Monatshefte für Chemie, 1907, 1007.

³ Monatshefte für Chemie, 24, 353.

Lösung entfärbt. Nach Entfernung des Braunsteins schied sich beim Einengen eine große Menge Salz ab.

Die Kalisalze wurden nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine heftige Kohlendioxydentwicklung zu bemerken war, und ausgeäthert. Nach langsamem Abdunsten des Äthers blieb eine gelbliche Flüssigkeit von ungemein stechendem Geruche zurück, aus der sich derbe, große Krystalle abgeschieden hatten. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet (1.3 g). Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, konnte man während des Wägens beobachten, daß die Substanz ungemein hygroskopisch war, was für die Anwesenheit wasserfreier Oxalsäure sprach. Zur Entfernung von Oxalsäure wurden 1.0085 g Substanz mit 454 cm³ gesättigten Kalkwassers, bis zur Neutralisation versetzt, wobei sehr viel Oxalat ausfiel, hierauf am Wasserbade erhitzt und filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers blieben schöne tafelförmige Krystalle (0.37 g) zurück vom Schmelzpunkte 180 bis 183°. Aus Salpetersäure umkrystallisiert: Schmelzpunkt 182 bis 183° (Bernsteinsäure).

Die Flüssigkeit, die von den Krystallen abgesaugt worden war, wurde durch Wasserdampfdestillation in flüchtige und nicht flüchtige Säuren zerlegt.

Untersuchung der flüchtigen Säuren.

Das Destillat wurde mit Kalilauge neutralisiert, wozu 105 cm³ 1/5-norm. KOH (F. 1.0308) nötig waren, die Lösung der Kalisalze stark eingeeengt und das Silbersalz mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Aus dem heißen Filtrate schied sich beim Abkühlen ein Silbersalz ab, welches abgesaugt und zur Konstanz getrocknet wurde.

I. Fraktion.

0.1533 g Agsalz hinterlassen beim Glühen 0.0989 g Ag = 64.515 % Ag.

Aus dem Filtrat schied sich beim Einengen wieder ein Silbersalz aus.

II. Fraktion.

0.1841 g Agsalz gaben 0.1185 g Ag = 64.37 % Ag.

Durch weiteres Einengen wurde eine dritte Fraktion gewonnen.

III. Fraktion.

0.1904 g Agsalz gaben 0.1229 g Ag = 64.55 % Ag.

Essigsaures Silber enthält 64.57 % Ag.

Von flüchtigen Säuren ist demnach neben wenig Ameisensäure nur Essigsäure entstanden.

Untersuchung der nicht flüchtigen Säuren.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, getrocknet (1.42 g), mit Kalkwasser neutralisiert, das Calciumoxalat abfiltriert, das Filtrat eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, welches nach einigem Stehen Krystalle ausschied; diese wurden abgesaugt und getrocknet (0.1131 g); eine Schmelzpunktbestimmung zeigte den Schmelzpunkt 177 bis 180°. Aus Salpetersäure umkrystallisiert 183° (Bernsteinsäure).

Das Öl konnte wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden. Jedenfalls schien es eine Säure zu sein, da es mit Na_2CO_3 -Lösung versetzt, sich in dieser unter starker Kohlendioxydentwicklung löste.

Darstellung und Oxydation des 1,5-Oxidohexan.

Den Acetobutylalkohol, der nach Lipp¹ dargestellt worden war, versuchte ich wie den Acetopropylalkohol nach Ehrenthal² mit 4% Natriumamalgam unter Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxydstromes zu reduzieren. Die Reduktion ging sehr glatt. Ausbeute 79%.

Das so gewonnene Diol wurde mit 30% Schwefelsäure 1 1/2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das gebildete Oxyd mit H_2O abdestilliert, mit Pottasche ausgesalzen und nach dem Trocknen mit CaCl_2 destilliert.

4 g Oxyd wurden wie die anderen Oxyde mit einprozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei auch anfangs nur eine langsame Abscheidung von Braunstein zu bemerken war. Die nach mehrwöchigem Stehen noch vorhandene schwache Färbung wurde mit sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd zerstört, die Lösung eingedampft, vom Braunstein abgesaugt, eingengt, nochmals filtriert und ausgeäthert. Nachdem an Äther nichts abgegeben worden war, wurde die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Behandlung der flüchtigen Säuren.

Das Destillat mit Kalilauge neutralisiert, verbrauchte zu seiner Neutralisation 128 cm^3 1/5-norm. KOH. Aus den so erhaltenen Kalisalzen wurde das Silbersalz gewonnen und wie beim 1,4-Oxyd behandelt.

¹ Lipp, B. 18, 3275, Annalen 289, 192; Kovacevic, Monatshefte für Chemie, 28, 1005.

² Monatshefte für Chemie, 24, 353.

I. Fraktion.

0·2595 g Substanz gaben 0·1630 g Ag (62·82 %).

0·3293 g Substanz gaben 0·2064 g Ag (62·75 %).

Der Rest dieser Fraktion in Wasser gelöst und eingekocht.

0·1502 g Substanz gaben 0·0935 g Ag (62·26 %).

II. Fraktion.

0·2704 g Substanz gaben 0·1708 g Ag (63·13 %).

Der Rest wieder gelöst, eingedampft und abkühlen gelassen.

0·2564 g Substanz gaben 0·1623 g Ag (63·13 %).

III. Fraktion.

0·2155 g Substanz gaben 0·1370 g Ag (63·57 %).

Propionsaures Silber enthält 59·6 %.

Essigsaures Silber enthält 64·57 %.

Behandlung der nicht flüchtigen Säuren.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zur Entfernung der Oxalsäure mit 1 l Kalkwasser neutralisiert, wobei nur sehr wenig Oxalat ausfiel. Aus dem Filtrate, das auf ein kleines Volumen eingeeengt worden war, schied sich das Kalksalz ab, das abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, im Schacherlapparat etwa eine halbe Stunde ausgeäthert wurde. Die Säure, die nach Abdunsten des Äthers zurückblieb, schmolz bei 179°, nachdem sie schon bei 167° zu sintern begonnen hatte. In dieser Fraktion war also Glutarsäure nicht vorhanden. Nun wurde erschöpfend ausgeäthert. Die Krystalle die man erhielt, zeigten den Schmelzpunkt 180 bis 183°.

Das Filtrat des Kalksalzes wurde angesäuert, ausgeäthert, etwa die Hälfte des Äthers abgedunstet und der Äther von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen. Die Krystalle begannen bereits bei 156° zu sintern und schmolzen zwischen 170 und 178°. Mit den bereits früher gewonnenen Krystallen vereinigt, aus konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz (1·7758 g) im Vakuum getrocknet, zeigten sie den Schmelzpunkt der reinen Bernsteinsäure (184°).

Aus der zurückgebliebenen Ätherlösung krystallisierte die Säure erst nach vollständigem Abdunsten des Äthers aus. Sie war durch eine geringe Menge Öl verunreinigt und wurde von diesem durch Abpressen auf Ton befreit.

Schmelzpunkt zwischen 80 und 125°.

Mehrmaliges Behandeln mit Äther verbesserte nicht den Schmelzpunkt. Nun wurde mit Bariumhydroxyd versetzt, da Bariumsuccinat unlöslich ist, glutarsaures Barium sich hingegen leicht löst. Das Filtrat wurde angesäuert, ausgeäthert und bis zur Gewichts-

konstanz getrocknet. Mit Kalilauge neutralisiert, verbrauchten 0.1094 g Substanz 7.15 cm^3 $\frac{1}{5}$ -norm. KOH (F. 0.9275).

Äquivalentgewicht gefunden 69.7.

Berechnet auf Glutarsäure 66.03.

Ein kurzes Erhitzen über freier Flamme und darauf folgendes Umkrystallisieren aus Äther führte auch nicht zum Ziel. Der Schmelzpunkt war zwischen 82 und 93°, während reine Glutarsäure bei 97.5° schmilzt. Wegen der geringen Menge mußte eine weitere Untersuchung unterbleiben.

Oxydation des 1,5-Oxido-5-Methylhexan.

4.2243 g Oxyd, das von Kovacevic¹ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Dimethylpentan-2,5-Diol gewonnen worden war, wurde mit der auf 6 Sauerstoffatome berechneten 1% Kaliumpermanganatlösung versetzt. Auch nach mehrwöchigem Stehen war die Lösung stark gefärbt. Wie sich später bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte zeigte, war hauptsächlich Lakton entstanden und dies benötigte zur Oxydation nur 2 Sauerstoffatome. Der Überschuß des Kaliumpermanganats wurde durch Wasserstoff-superoxyd entfernt, der abgeschiedene Braunstein abgesaugt und das Filtrat einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit der ersten Portion ging Aceton über, das mittels der Jodoformreaktion nachgewiesen wurde.

Nun wurde eingeeengt, nochmals vom Braunstein filtriert und angesäuert, wobei sich sofort ein eigenartiger Geruch bemerkbar machte. Nach erschöpfendem Ausäthern wurde die Ätherlösung, da Lakton vermutet wurde, mit verdünnter Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion geschüttelt und so der Ätherlösung (I) die freien Säuren entzogen.

(I.) Nach Abdunsten des Äthers blieb eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück von demselben charakteristischen Geruche, der sich beim Ansäuern bemerkbar gemacht hatte. Das Lakton wurde in einem Kolben unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 50 cm^3 Kalkwasser versetzt und sorgfältigst verschlossen. Nach etwa 4 Stunden war die Färbung verschwunden und es wurden daher wieder 50 cm^3 hinzugefügt. Dies wurde so lange wiederholt, bis die Färbung auch nach längerem Stehen bestehen blieb, was nach Hinzufügen von 250 cm^3 Kalkwasser der Fall war. Der kleine Überschuß des Kalkwassers wurde mit verdünnter Oxalsäure entfernt und das Filtrat fast bis zur Trockene eingeeengt, wobei der Laktongeruch wieder auftrat. Das Kalksalz wurde zuerst einige Tage im Vakuum und dann im Thermostaten (105°) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 1013.

Eine Calciumbestimmung ergab:

0.3311 g Substanz gaben 0.0572 g CaO.

Gef. 12.57 % Ca; ber. auf Lakton 12.13 % Ca.

Beim Versetzen des Calciumsalzes mit konzentrierter Silbernitratlösung fiel kein Silbersalz. Erst nach einigem Stehen schied sich Silberoxyd ab.

Der Rest des Calciumsalzes wurde angesäuert, das Lakton so in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, ging es ohne Zersetzung zwischen 220 bis 225° über.

Das Lakton ist eine klare ölige Flüssigkeit, von ganz charakteristischem Geruche; beim Abkühlen in einer Kältemischung (Eis- und Kochsalz) wird es wohl dickflüssiger, jedoch nicht fest.

(II.) Die Sodalösung wurde angesäuert und ausgeäthert und nach Abdunsten des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit 18.6 cm³ 1/5-norm KOH neutralisiert und eingedampft, wobei wieder der Geruch des Laktons auftrat.

Es wurde deshalb angesäuert und im Schacherlapparat ausgeäthert, die Ätherlösung mit Na₂CO₃ geschüttelt und wieder ausgeäthert. Dabei konnte man bemerken, daß die anfänglich rote Färbung (Phenolphthalein war als Indikator dabei) allmählich verschwand, d. h. also, das Lakton wurde durch das Natriumcarbonat sehr langsam neutralisiert.

Die Sodalösung wurde fast bis zur Trockene eingengt und das Silbersalz mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt. Bei einigem Stehen färbte es sich dunkel; es wurde abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und im Silberkolben eingengt. Aus dem Filtrat schied sich auch nach längerem Stehen nichts aus. Es wurde nochmals eingedampft, wobei ein Silberspiegel entstand und der Laktongeruch auftrat, filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure eingengt, ohne daß ein Silbersalz gewonnen werden konnte. Das Lakton scheint reduzierend zu wirken.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, mit Kalkwasser neutralisiert, wobei nur sehr wenig Oxalat ausfiel und das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers blieb Lakton zurück, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle abschieden.

Diese wurden auf Ton abgepreßt und getrocknet. Sie schmolzen zwischen 177 und 180° (Bernsteinsäure).

Das Filtrat wurde angesäuert, ausgeäthert und das Destillat wurde eingedampft, wobei der Laktongeruch auftrat. Das Filtrat wurde angesäuert, ausgeäthert und das Destillat wurde eingedampft, wobei der Laktongeruch auftrat.

Zur Chemie der höheren Pilze

(XVI. Mitteilung)

Über Pilzlipotide

Von

Rudolf Rosenthal

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 23. März 1922)

Im Laufe einer Reihe von Untersuchungen über die Chemie der höheren Pilze hatte Zellner in den Pilzen zwei Gruppen von Lipoiden aufgefunden, von denen die eine zweifellos den Phytosterinen, die andere mit hoher Wahrscheinlichkeit den Cerebrinen zuzuzählen ist. Die folgende Untersuchung sollte nun auf der einen Seite zur Klärung der chemischen Natur der Pilzsterine und der zwischen ihnen bestehenden Beziehungen beitragen und auf der anderen Seite die bisher nirgends erfolgte chemische Untersuchung der Pflanzencerebrine einleiten.

I. Die Phytosterine.

Über die Sterine der Pilze liegt eine ausgedehnte Literatur vor, in der noch viele Unklarheiten herrschen. Mit Rücksicht auf den beschränkten, zur Verfügung stehenden Raum kann auf eine kritische Besprechung der Einzelheiten nicht eingegangen werden; es seien bloß die Spezies, aus denen Sterine isoliert wurden und die zugehörigen Literaturstellen angeführt:

Amanita muscaria L. (Zellner, Wiener Akad. Ber., Bd. CXIX, 1910), *Amanita rubescens* Fr. (Bougeault und Charaux, Journ. de Pharm. et de chim., 1912, I, 70; Mary Taylor Ellis, The Biochem. Journal 12, 173, 1918), *Lepiota procera* Scop. (Goris und Mascré, Compt. rend., 153, 1082, 1911), *Armillaria mellea* Vahl. (Zellner, Monatshefte, 34, Febr. 1913; Bougeault und Charaux l. c.), *Lactarius piperatus* L. (Zellner, Monatsh., 34, Febr. 1913; Goris und Mascré l. c.), *Lactarius scrobiculatus* Scop. (Zellner, Monatsh., 36, 611,

1915), *Lactarius theiogalus* Bull., *L. scriflus* D. C. und *L. volemus* Fr. (Bougeault und Charaux l. c.), *Lactarius subdulcis* Bull. (Mary Taylor Ellis l. c.), *Tricholoma Georgii* Fr., *T. album* Fr., *T. pessundatum* Schaef. und *T. terreum* Schaef. (Goris und Mascré l. c.), *Tricholoma acerbum* und *T. sulfureum* Bull. (Bougeault und Charaux l. c.), *Russula Queletii* (Bougeault und Charaux l. c.), *Hygrophorus limacinus* Scop. (Goris und Mascré l. c.), *Hygrophorus chlorophanus* (Bougeault und Charaux l. c.), *Hebeloma firmum* Pers., *Collybia maculata* A. S. und *C. phaeopodia* (Goris und Mascré l. c.), *Pholiota squarrosa* Müll. (Zellner, Monatsh., 34, 321, 1913), *Paxillus involutus* Batsch. (Bougeault und Charaux l. c.), *Psalliota campestris* L. (Gobley, Journ. de pharm., [3] 29, 81; Hofmann, Über die chem. Bestandteile einiger Pilze, Diss., Zürich, 1901, 39; Goris und Mascré l. c.), *Psalliota xanthoderma* Genev. (Goris und Mascré l. c.), *Hypholoma fasciculare* Huds. (Zellner, Wiener Akad., Ber. CXX, Okt. 1911), *Cantharellus cibarius* Fr. (Hofmann l. c.), *Boletus edulis* Bull. (Hofmann, l. c., Winterstein, Reuter und Korolew, Chem. Zentralbl., 1913, I 1989), *Boletus luridus* Schaef. (Böhm, Archiv d. experim. Pathol. und Pharmak., 19, 60), *Boletus aurantiacus* Sow. und *B. subtomentosus* L. (Bougeault und Charaux l. c.), *Polyporus officinalis* L. (Schmieder, Über Bestandteile des *P. off.*, Dissert., Erlangen, 1886, 35), *Polyporus igniarius* Fr. (Zellner, Wiener Akad., Ber. CXVII, Okt. 1908), *Polyporus betulinus* Fr. (Zellner, Monatsh., 34, 321, 1913; Mary Taylor Ellis l. c.), *Polyporus applanatus* Wallr. (Zellner, Monatsh., 36, 611, 1915), *Trameles suaveolens* Fr. (Wiener Akad., Ber. CXVI, Okt. 1907), *Fistulina hepatica* Huds. (Bougeault und Charaux l. c.), *Hydnum ferrugineum* Fr. und *H. imbricatum* L. (Zellner, Monatsh., 36, 612, 1913), *Hydnum repandum* L., *Craterellus cornucopioides* Fr. und *Clavaria flaccida* Fr. (Goris und Mascré l. c.), *Peziza aurantia* Fl. dan. (Bougeault und Charaux l. c.), *Polysaccum crassipes* D. C. (Zellner, Monatsh., 39, 603, 1918), *Lycoperdon Bovista* L. (Goris und Mascré l. c.; Bamberger und Landsiedl, Monatsh., 1905, 1109), *Scleroderma aurantium* (Bamberger und Landsiedl, Monatsh., 1906, 963), *Elaphomyces hirtus* (Issoglio, Gazz. chim. Ital., 47, 31, 1917, Zentralbl., 1918, II), *Bulgaria inquinans* Fr. (Bougeault und Charaux l. c.), *Claviceps purpurea* Tul. (Tanret, Ann. de chim. et de phys., [8] 15, 313; Compt. rend., 147, 75; Chem. Zentralbl., 1908, II 716 und 1933; Ottolenghi, Zentralbl., 1906, I 541), *Penicillium glaucum* (Tanret, Compt. rend., 114, 1544; Zentralbl., 1892, II 287), *Saccharomyces* (Hinsberg und Roos, Zentralblatt, 1903, I 1429) und *Aethalium septicum* (*Fuligo varians*) (Reinke, Untersuch. aus d. botan. Institut d. Univ. Göttingen, 1881, 54; Liebig's Annal., Bd. 207, 229, 1881).

Bei Durchsicht dieser zahlreichen Literaturangaben zeigt sich, daß die meisten der beschriebenen Stoffe zu unvollständig charakterisiert sind, um eine Vergleichung zu gestatten; Elementaranalysen liegen nur in relativ wenigen Fällen vor, häufiger sind Angaben bezüglich des optischen Drehungsvermögens und namentlich des Schmelzpunktes. Die Abweichungen sind vielfach keine sehr bedeutenden, aber doch viel zu groß, um einen Schluß auf Identität zu rechtfertigen. Nun ist es aus pflanzenchemischen Gründen ganz unwahrscheinlich, daß in einer großen Reihe systematisch nahestehender Pflanzenformen sehr viele verschiedene chemisch nahverwandte Stoffe sich vorfinden sollten, vielmehr liegt die Annahme näher, daß es sich um wechselnde Gemische einiger weniger chemischer Individuen handelt. Die vielfachen Abweichungen in den Zahlenangaben sind, wie Zellner¹ schon vor vielen Jahren betont hat, teilweise darauf zurückzuführen, daß das Auftreten der

¹) Monatshefte, CXIX, Dezember 1910.

augenscheinlich weit verbreiteten Cerebrine übersehen wurde, und die Abtrennung dieser letzten Stoffe schwierig ist. Seit Tanret das im Mutterkorn vorkommende Sterin, das er selbst anfänglich für ein chemisches Individuum angesehen hatte, in zwei Stoffe gespalten hat, die wohl als gut definierte, wirklich einheitliche Substanzen betrachtet werden dürfen, ist es nun sehr wahrscheinlich geworden, daß es sich auch bei den anderen Pilzen um Gemische von Sterinen handelt, deren Trennung voneinander noch schwieriger ist als die Abscheidung der Cerebrine, zumal den meisten Autoren nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, da der Prozentsatz der in Rede stehenden Stoffe im nativen Material ein nur sehr geringer ist. Nachdem Tanret für sein Ergosterin den Schmelzpunkt 165° und für sein Fungisterin den Schmelzpunkt 144° angegeben hat, ist es gewiß auffallend, daß bei der überwiegenden Zahl der in der oben zitierten Literatur beschriebenen Stoffe die Schmelzpunkte, beziehungsweise die Schmelzlinien zwischen 140° und 165° liegen. Nur die aus *Scloderma aurantium* und *Elaphomyces hirtus* isolierten Stoffe scheinen wesentlich anderer Art zu sein.

Um eine Klärung dieser Fragen auf experimentellem Wege wenigstens anzubahnen, habe ich einerseits aus dem Mutterkorn, andererseits aus dem pflanzensystematisch weit entfernten Fliegenpilz die Phytosterine dargestellt und verglichen, worüber im Folgenden berichtet wird.

Aus lufttrockenen Fliegenpilzen wurde zunächst nach dem von Zellner¹ angegebenen Verfahren ein rohes Gemenge von Phytosterin und Cerebrin dargestellt. Wegen der Ähnlichkeit der Lösungsverhältnisse ist die Trennung schwierig. Annähernd geschah sie dadurch, daß das trockene Gemenge im Soxhlet'schen Apparat so lange mit Äther extrahiert wurde, bis der Rückstand schließlich nur mehr eine schwache Liebermann'sche Reaktion gab. Der Rückstand (A) erwies sich unter dem Mikroskop als ziemlich reines Cerebrin, der Extrakt (B) hingegen enthielt neben Phytosterin einen bedeutenden Anteil Cerebrin. Die weitere Trennung wurde durch kalten Äther bewerkstelligt, worin sich die Phytosterine leichter lösen als das Cerebrin.

Die erhaltenen Rohphytosterine waren stark gelb gefärbt. Durch wiederholtes Kochen mit feiner Tierkohle und darauf erfolgendes rasches Durchsaugen der heißen alkoholischen Lösung durch ein dichtes Filter gelang es schließlich, die zäh haftenden gelben Stoffe größtenteils zu entfernen. Beim Abkühlen schieden sich die Phytosterine in mangelhaft ausgebildeten Krystallen, jedoch nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol-Äthergemisch in farblosen, mehrere Millimeter langen Nadeln ab. Das Umlösen wurde so oft

¹ Monatsh., März 1905.

wiederholt, bis sich unter dem Mikroskop neben den Phytosterin-krystallen keine unkrystallisierten Körper mehr zeigten. Die so erhaltenen Krystalle wiesen jedoch eine lang ausgedehnte bei etwa 120° beginnende und erst bei 160° endigende Schmelzlinie auf. Es lag also anscheinend auch hier ein Gemenge nahe verwandter Phytosterine vor.

Tanret, der als erster eine präzise Trennung von Pilzsterinen vorgenommen hatte, war bei der Untersuchung des Mutterkorns¹ so vorgegangen, daß er zahlreiche fraktionierte Krystallisationen aus Äther ausführte und das optische Drehungsvermögen jeder Fraktion bestimmte. Dadurch gelangte er in der Folge der schwerer löslichen Anteile zu Stoffen mit steigendem, in der Folge der leichter löslichen zu solchen mit fallendem Drehungsvermögen, bis er schließlich zwei mit konstantem Drehungsvermögen, das Ergosterin und das Fungisterin, erhielt. Dieses Verfahren konnte nicht angewendet werden, da die Substanzmenge dazu nicht reichte; denn infolge des langwierigen Reinigungsverfahrens und des unvermeidlichen häufigen Erhitzens, wogegen die Phytosterine eben so wenig wie gegen Licht beständig sind, betrug das Phytosterin-gemenge nur einige Gramme. Es wurde daher bloß darauf abgezielt, durch abwechselndes Krystallisieren und Lösen mit Alkohol (Alkohol wurde an Stelle des Äthers verwendet, da es sich mit ihm reinlicher und mit geringeren Substanzverlusten arbeiten läßt) wenigstens einen Stoff mit konstantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Als solcher stellte sich endlich einer heraus, der im geschlossenen, mit CO_2 gefüllten Schmelzröhrchen bei 159° zu sintern begann und bei $164\text{--}165^{\circ}$ schmolz. Die unter gewöhnlichen Verhältnissen bestimmten Schmelzpunkte sind unscharf, auch verfärben sich dann die Substanzen vor dem Schmelzen. Tanret gibt als Schmelzpunkt für das Ergosterin 165° an (im rohen Zustand 154°). Auf die Gewinnung des leichter löslichen, niedriger schmelzenden und weniger drehenden Bestandteils des Gemenges mußte verzichtet werden. Der vorhin erwähnte Stoff bestand aus glänzenden Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als langgezogene Parallelogramme oder Sechsecke mit den Winkeln $105\text{--}107^{\circ}$ und $127\text{--}128^{\circ}$ erwiesen (Tanret's Ergosterin 106° und 127°). Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten sie gerade Auslöschung.

Diese Krystalle wurden mit den von Zellner in früheren Jahren aus *Polyporus applanatus*, *Pholiota squarrosa* und *Hydnum imbricatum* dargestellten Phytosterinen verglichen. Sie erwiesen sich in Form und im optischen Verhalten als identisch mit ihnen.

Die Analyse der bei Zimmertemperatur im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

¹ Literatur siehe oben.

3.416 mg Substanz gaben 10.17 mg CO₂, daher 81.22% C.
 3.416 mg " " 3.27 mg H₂O, " 10.71% H.

Zellner¹ hatte 1910 gefunden: C = 80.37% und H = 10.82%; doch war sein Präparat wahrscheinlich noch nicht ganz rein, wodurch sich das Defizit an C erklärt. Tanret (l. c.) hatte beim Mutterkorn-Ergosterin die Werte erhalten:

I. C = 80.91% H = 11.59%.

II. C = 81.01% H = 11.30%.

Dementsprechend gibt er dem Ergosterin die Formel:

C₂₇H₄₂O.H₂O mit den (theoretischen) Werten:

C = 81.00 und H = 11.00%.

Hiermit stimmen die Zahlen meines Präparates überein.

Derivate:

Benzoylprodukt.

Die für das tierische Cholesterin gebräuchliche Methode des Schmelzens unter Zusatz von Benzoësäureanhydrid wurde nicht versucht, da mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit des Phytosterins bei hoher Temperatur eindeutige Resultate nicht zu erwarten waren. Schwaches Erhitzen mit Benzoylchlorid führte zu keinem krystallisierten Produkt.

Acetylprodukt.

2 g Phytosterin wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrids durch 1 Stunde unter schwachem Sieden erhalten. Das sich beim Erkalten in großen, glänzenden, zunächst gelblichen Blättchen ausscheidende Acetylprodukt wurde gründlich mit Wasser gewaschen, hierauf aus Äther, worin es sehr leicht löslich ist, dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Auch aus Alkohol-Benzolgemisch läßt es sich in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgezogene Parallelogramme, zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen geben sie gerade Auslöschung. Die reine Substanz ist farblos, beginnt bei 176° zu sintern und schmilzt bei 180 bis 181° (im geschlossenen mit CO₂ gefüllten Schmelzröhrchen). Die Analyse ergab folgende Werte:

4.575 mg Substanz gaben 13.68 mg CO₂, daher 81.58% C.

4.575 mg " " 4.20 mg H₂O, " 10.27% H.

Zellner (l. c.) hatte gefunden: 81.69% C und 10.43% H. Es besteht also volle Übereinstimmung.

¹ Wiener Akad., Ber. CXIX. 1211 (1910).

Drehungsvermögen der in Chloroform gelösten Substanz.

Bei 4 Messungen (Temperatur = 20° C) wurden folgende Werte erhalten:

Substanz in g	CHCl ₃ in g	Drehung im 2 dm-Rohr in Ventzkegraden	Spezifisches Drehungsvermögen (berechnet)
1. 0.2668	26.87	— 6.3	— 73.9
2. 0.3603	26.78	— 9.1	— 78.8
3. 0.3567	27.08	— 8.5	— 75.2
4. 0.3470	27.21	— 8.2	— 74.9

Im Mittel also 75.7° nach rechts.

Die gefundenen Werte weichen nicht unerheblich von denen Zellner's und Tanret's ab: Zellner fand — 89.2 und Tanret für das Acetylprodukt des Ergosterins zuerst — 80, später — 91.8. Die Ursache für die Abweichung könnte darin liegen, daß kleine Mengen vom Acetylprodukt des Fungisterins mit seinem niedrigen Drehungsvermögen von — 15° beigemischt waren.

Durch Verseifen des Acetylproduktes ließen sich Krystalle herstellen, die in ihrer äußeren Gestaltung und Schmelztemperatur dem ursprünglichen Phytosterin glichen.

Acetylprodukt des Mutterkorn-Ergosterins.

Ein in früheren Jahren von Zellner aus dem Mutterkorn dargestelltes Ergosterinpräparat, das infolge der langen Aufbewahrung bereits gelb gefärbt war, wurde unter den gleichen Bedingungen acetyliert. Das erhaltene rohe Acetylprodukt wurde fünfmal aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert und zeigte dann, sowohl mit freiem Auge als auch unter dem Mikroskop betrachtet, das gleiche Aussehen wie das vorhin erwähnte, aus dem Fliegenpilz dargestellte. Es schmolz bei 177°. Die Angaben Tanret's für den gleichen Stoff sind 180.5° (beziehungsweise 176° in der früheren Arbeit). Die Übereinstimmung des von mir dargestellten Acetylproduktes des Mutterkornsterins mit dem Tanret'schen und dieser beiden mit dem entsprechenden Produkt des Fliegenpilzes ist also in Anbetracht der Empfindlichkeit der Substanzen eine genügende.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen (im geschlossenen, mit CO₂ gefüllten Röhrchen) lag bei 175°.

Analyse:

- 4.050 mg Substanz gaben 12.160 mg CO₂, daher 81.91% C.
4.050 mg " " 4.000 mg H₂O " 11.05% H.
- 4.135 mg " " 12.370 mg CO₂ " 81.61% C.
4.135 mg " " 4.045 mg H₂O " 10.95% H.

Gefunden im Mittel: C = 81.76% und H = 11.00%.

Es ergeben sich mithin folgende Werte:

	Acetylgero- sterin aus Mutterkorn (Rosenthal)	Acetylgero- sterin aus Mutterkorn (Tanret)	Acetylprodukt aus dem Fliegenpilz (Rosenthal)	Acetylprodukt aus dem Fliegenpilz (Zellner)	Berechnet für $C_{27}H_{41}O$, C_2H_3O
% C	81.76	81.59	81.58	81.69	82.08
% H	11.00	10.47	10.27	10.43	10.38

Sämtliche experimentell ermittelten Werte stimmen gut überein mit einziger Ausnahme des H in der ersten Kolonne, der nicht unerheblich zu hoch gefunden wurde. Im ganzen würden die Zahlen für eine Formel $C_{27}H_{43}O \cdot C_2H_3O$ besser passen als für die von Tanret angenommene, obwohl gegen die wasserstoffreichere Formel andere Gründe sprechen.

Hält man alle bisherigen Beobachtungen zusammen, so ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Acetylprodukte und somit auch die ursprünglichen Phytosterine aus Mutterkorn und Fliegenpilz identisch sind.

Halogenaddition.

Zu einer gesättigten ätherischen Lösung des Acetylproduktes (aus Amanita) wurde die für das Tetrabromid berechnete Menge Brom, in Chloroform gelöst¹, tropfenweise zugefügt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine amorphe Masse zurück, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Ein befriedigenderes Resultat ergab hingegen die Bestimmung der Jodzahl nach Hübl bei dem Amanitasterin selbst.

0.2395 g Phytosterin verbrauchten eine Jodmenge, die $26.6 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung vom Titer $0.0124 \text{ g J pro cm}^3$ entsprach. Es wurden also 0.329 g Jod gebunden, entsprechend einer Jodzahl von 137.

Daraus folgt unter der Annahme des Molekulargewichtes 400 für das Phytosterin (entsprechend der Formel $C_{27}H_{42}O \cdot H_2O$), daß von 1 Mol Phytosterin 4.3 g Atome Jod addiert wurden. Wird berücksichtigt, daß neben jeder derartigen Addition im geringen Grade eine Substitution parallel verläuft und daß das Hübl'sche Verfahren nur annähernde Resultate gibt, so kann mit ziemlicher Sicherheit aus den vorliegenden Zahlen geschlossen werden, daß die Molekel des Phytosterins 4 Atome Jod zu addieren imstande ist, also zwei Doppelbindungen besitzt. Dieses Resultat macht es verständlich, daß die Pilzsterine weit weniger

¹ Bezüglich der Bromierung von Sterinacetaten finden sich Angaben bei Burian (Monatsh., 1897, p. 551) und bei Windaus und Hauth (Berl. Ber., 1906, p. 4378).

beständig gegen Licht und Wärme sind als das tierische Cholesterin, dessen Molekel nur eine Doppelbindung zeigt.

Durch die beschriebene Untersuchung der Pilzsterine konnten also einerseits die Angaben Tanret's über das Ergosterin des Mutterkornes, beziehungsweise dessen Acetylproduktes bestätigt und andererseits die Übereinstimmung dieser Stoffe mit den entsprechenden Substanzen des Fliegenpilzes dargetan werden. Dadurch wird es äußerst wahrscheinlich, daß man in der Mehrzahl der eingangs erwähnten, größtenteils nicht einheitlichen, phytosterinartigen Körper das Tanret'sche Ergosterin als mehr oder weniger überwiegenden Bestandteil finden wird. Bezüglich der niedriger schmelzenden, leichter löslichen und schwächer drehenden Komponenten können nur Untersuchungen Aufschluß geben, die mit entsprechenden Materialmengen durchgeführt und daher auf bessere Zeiten verschoben werden müssen.

II. Die Cerebrine.

Im Pflanzenreich konnten Cerebrine bisher nur in jener Klasse aufgefunden werden, die sowohl im natürlichen System als auch in ihrem Chemismus den Tieren nahesteht, nämlich in der der Pilze. Es geschah dies zuerst durch Bamberger und Landsiedl¹, die aus *Lycoperdon Bovista* einen Stoff erhielten, den sie als Cerebrosid ansprachen. Zellner wies in *Amanita muscaria*² und in *Hypholoma fasciculare*³ solche Stoffe nach. M. X. Sullivan⁴ stellte aus faulendem Eichenholz saure Spaltprodukte der Cerebrine (Lignocerin- und Cerebronsäure) dar, nachdem schon von anderen amerikanischen Forschern⁵ in manchen Bodenarten solche Säuren (neben Sterinen) gefunden worden waren. In den letztgenannten Fällen stammen diese Körper wohl auch von Pilzmycelien oder Bakterien her.

Chemische Untersuchungen der Pflanzencerebrine liegen bisher nicht vor; auf die Zugehörigkeit dieser Stoffe zu den Cerebrinen wurde geschlossen aus der Ähnlichkeit der äußeren Gestalt, der physikalischen Eigenschaften und der elementaren Zusammensetzung. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, dem chemischen Studium der Pilzcerebrine näherzutreten, so weit es die geringe Menge des schwer zugänglichen Materials zuließ. Dabei wurden jene Methoden benützt, die mit Erfolg bei den tierischen Cere-

¹ Monatsh., 1905, p. 1109.

² Wiener Akad., Ber. CXIX, Dezember 1910.

³ Ebenda. CXX, Oktober 1911.

⁴ Journ. of Indust. and Engin. Chem. VIII, 1027; Chem. Zentralbl., 1918, I 632.

⁵ Schreiner und Shorey, Journ. of Biol. Chem. IX 9 (1911); Zentralbl., 1911, II 1609.

brosiden¹ angewendet worden waren. Ich vermeide für die von mir untersuchten Stoffe die Ausdrücke Cerebroside und Cerebrogalaktoside, weil, wie später beschrieben werden wird, eine Zuckerkomponente nicht nachgewiesen werden konnte.

Zur Darstellung des Cerebrins aus *Amanita* wurde der Rückstand A verwendet, der sich bei dem im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Trennungungsverfahren ergeben hatte. Die Menge der anhaftenden Verunreinigungen war zwar nicht groß, ihre völlige Beseitigung stieß aber auf große Schwierigkeiten; denn die Löslichkeitsverhältnisse der Cerebrine und der Phytosterine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sehr ähnliche und überdies tritt hier wahrscheinlich noch als erschwerend die Neigung dieser Stoffe hinzu, mit anderen flüssig-krySTALLINISCHE Gemische zu bilden. Schließlich gelang es, auf folgendem Wege reines Cerebrin zu erhalten. Die gelblich gefärbte Substanz wurde mit Tierkohle gekocht und dann heiß durch ein dichtes Filter gesaugt. Nach mehrmaliger Wiederholung war die Lösung nahezu farblos. Die sich beim Erkalten ausscheidende Masse wurde mit kaltem Äther extrahiert, wodurch der größte Teil des beigemengten Phytosterins entfernt wurde. Der nun gebliebene Rückstand wurde zahlreichen Umlösungen, zunächst aus Alkohol-Benzolgemisch, dann aus reinem Äthylalkohol unterworfen. Die entstandenen Ausscheidungen wurden jedesmal mikroskopisch untersucht. Mit zunehmender Reinheit zeigte sich, daß die anfangs vielfach auftretenden Phytosterinkristalle verschwanden und andererseits die amorphen Anteile sich zu stärkeähnlichen Körperchen zusammenschlossen. Die Substanz wurde als rein angesehen, als das Gesichtsfeld gleichmäßig mit

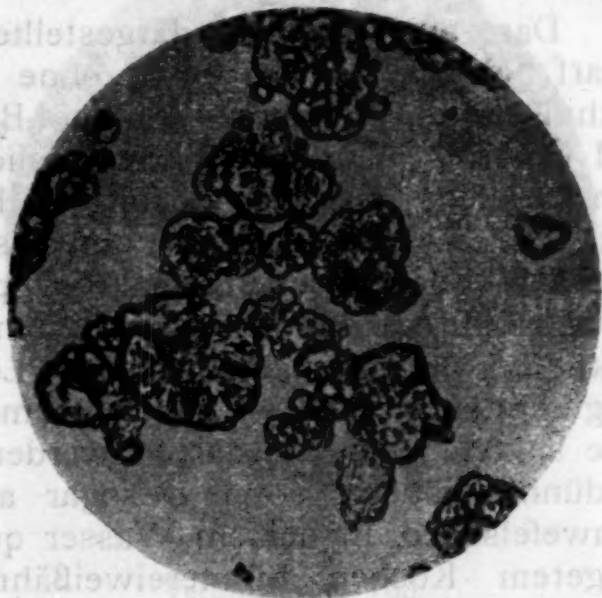


Fig. 1.
Vergrößerung 240.

¹ Literatur: Eine Übersicht bis zum Jahre 1913 findet sich in Abderhalden's biochem. Handlexikon, Bd. 3 und 8. W. Müller, Liebig's Annalen, 105, p. 361 (1858); Thudichum, Reports of the Medical Officers etc., New Series Nr. III, London, 1874; derselbe, Chem. Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere, Tübingen, 1901; H. Thierfelder und seine Mitarbeiter: Zeitschr. für physiolog. Chemie, 14, 209 (1890); 30, 542 (1900); 43, 21 (1904); 44, 366 (1905); 46, 521 (1905); 49, 286 (1906); 77, 202, 508, 511 (1912); 85, 35 (1913); 89, 248 (1914); O. Rosenheim, Biochemical Journal, 4, 331 (1909); 7, 604 (1913); 8, 110, 121 (1914); Rosenheim und Maclean, ebenda 9, 103 (1915); 10, 142 (1916); P. A. Levene und seine Mitarbeiter: Journ. of Biol. Chem. 11, 547 (1912); 12, 381 (1912); 14, 257 (1913); 15, 153, 359 (1913); 16, 549 (1914); 18, 477 (1914); 26, 115 (1916); 31, 627 (1917); Meyer, Brod und Soyka, Monatsh. für Chemie 34, 1113 (1913).

solchen Körperchen erfüllt war, die auch häufig charakteristische, vom Mittelpunkt ausgehende Sprünge aufwiesen. (Siehe Fig. 1.)¹ Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen zeigten sie sich hell auf dunklem Grunde. Im einzelnen Gebilde konnte bei der geringen Vergrößerung des zur Verfügung stehenden Polarisationsmikroskopes ein schwarzes Kreuz nicht mit Sicherheit erkannt werden. Wohl gelang dies aber bei dem in früheren Jahren von Zellner aus *Hypholoma fasciculare* dargestellten Cerebrin. Hier zeigten sich die einzelnen Scheibchen größer. In ihnen konnte ein zentrisches schwarzes Kreuz festgestellt werden.

Das aus *Amanita* dargestellte Cerebrin schmilzt ziemlich scharf bei 135 bis 136·5° C, ohne sich zu zersetzen. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, Alkohol-Benzolgemisch, Äther, Essigester und Chloroform in der Wärme löslich. Beim Erkalten scheidet es sich meistens aus der Lösung in Form von amorphen Gallerten aus. Die vorhin durch ihr mikroskopisches Verhalten gekennzeichnete Form erscheint makroskopisch als rein weißes, weiches, körniges Pulver und wird am besten durch langsames, vorsichtiges Abkühlen der äthylalkoholischen Lösung erhalten. Die Substanz reagiert neutral und ist gegen chemische Eingriffe recht resistent. Wie spätere Versuche dartun werden, ist sie dies nicht nur gegen verdünnte Säuren, sondern sogar auch gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure. In heißem Wasser quillt sie auf und bildet nach längerem Kochen hühnereiweißähnliche Flocken. Von Eiweißreaktionen fiel die Millon'sche negativ, die Raspail'sche (Rohrzuckerlösung + conc. H₂SO₄) hingegen positiv aus. Die Orcinreaktion² verlief negativ, was auf einen Mangel an einer Zuckerkomponente hinwies.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

1. 4·870 mg Substanz gaben 13·100 mg CO₂, daher 73·380% C.
4·870 „ „ „ 5·540 „ H₂O, „ 12·730% H.
2. 4·665 „ „ „ 12·570 „ CO₂, „ 73·510% C.
4·665 „ „ „ 5·405 „ H₂O, „ 12·970% H.

N-Bestimmung: (Temperatur = 26° C, Druck = 730 mm Hg.)

1. 4·715 mg Substanz gaben 0·113 cm³ N, daher 2·630% N.
2. 4·450 „ „ „ 0·098 „ „ 2·420% „

Daraus folgt die durchschnittliche Zusammensetzung des Cerebrins mit 73·44% C, 12·85% H, 2·52% N.

Die Werte für den Kohlenstoff liegen nicht unerheblich höher als die sämtlicher vorhergehender Literaturangaben (68 bis 70%), der Wasserstoffgehalt etwa um 1% höher als die bisher bekanntgewordenen Werte. Dies ist vielleicht durch folgende Erwägungen zu erklären. Es ist mir, wie auch spätere Versuche zeigen werden,

¹ Vgl. auch die Fig. bei Zellner, Monatsh. 1910.

² S. Fränkel und K. Linnert, Biochem. Zeitschrift 26 (1910), p. 41.

auf keine Weise möglich gewesen, eine Zuckerkomponente nachzuweisen, und zwar weder in der ursprünglichen Substanz, noch in den Hydrolysenprodukten. Daraus kann geschlossen werden, daß sich das vorliegende Cerebrin, unbeschadet seiner sonstigen Ähnlichkeiten, dadurch von den bisher bekannt gewordenen Stoffen unterscheidet, daß es frei von Zuckerkomponenten ist. Ob diese Eigenschaft dem nativen Stoff zukommt oder ob sie erst durch die Darstellungsweise (Verseifung) hervorgerufen wurde, entzieht sich vorläufig der Beurteilung. Jedenfalls würde das Fehlen des Galaktoserestes eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes und dadurch eine Erhöhung der Prozentsätze für die anderen Elemente erklären. Darauf dürften auch die auffallenden Differenzen zwischen den früheren Zellner'schen Beobachtungen und den meinen zurückzuführen sein. Dadurch würde auch die Tatsache erklärlich, daß Bamberger und Landsiedl (l. c.), die das Cerebrin aus *Lycoperdon bovista* unmittelbar aus dem alkoholischen Auszug ohne Anwendung verseifender Mittel gewonnen haben, für diesen Stoff einen weit höheren Schmelzpunkt (etwa 180°) und niedrigere Werte für C, H und N sowie das Vorhandensein einer Zuckerkomponente angeben.

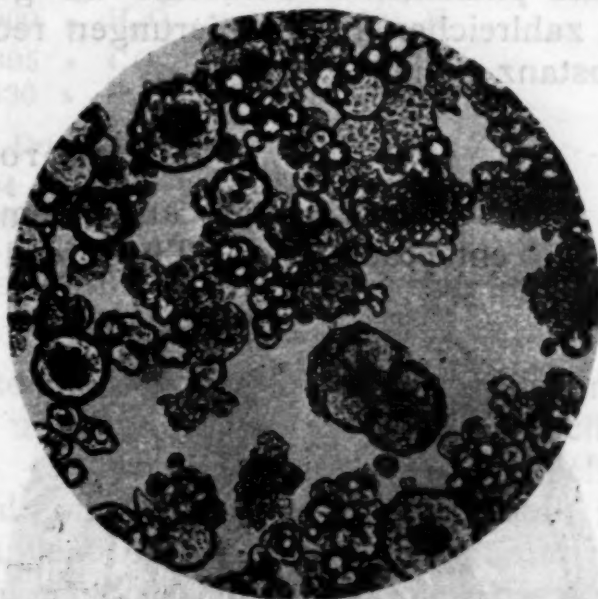


Fig. 2.
Vergrößerung 165.

Zum Vergleich mit dem Amanitacerebrin wurde auch das erwähnte, aus *Hypholoma fasciculare* durch Zellner auf gleiche Weise isolierte Cerebrin, das unter dem Mikroskop in besonders gut ausgebildeten Sphäriliten erschien (Fig. 2) und bei 139° schmolz, analysiert.

C- und H-Bestimmung:

1. 4.345 mg Substanz gaben 11.710 mg CO₂, daher 73.690% C.
4.345 » » » 4.815 » H₂O, » 12.430% H.
4.345 » » » 0.010 » Asche.
2. 4.275 » » » 11.440 » CO₂, daher 73.520% C.
4.275 » » » 4.710 » H₂O, » 12.420% H.
4.275 » » » 0.030 » Asche.
3. 4.390 » » » 11.680 » CO₂, daher 73.000% C.
4.390 » » » 4.880 » H₂O, » 12.510% H.
4.390 » » » 0.025 » Asche.

N-Bestimmung:

1. 3.690 mg Substanz gaben 0.140 cm³ N bei 719 mm Hg und 14° C, daher N = 3.980%.
2. 3.570 mg Substanz gaben 0.134 cm³ N bei 719 mm Hg und 16° C, daher N = 4.190%.

Im C- und H-Gehalt zeigen die beiden Stoffe aus *Amanita* und *Hypholoma* volle Übereinstimmung, dagegen ist der Unterschied im N-Gehalt sehr groß. Die Ursache davon aufzudecken, hinderte der Mangel an Material. Trotzdem dürften die beiden Stoffe identisch sein. Wenigstens deutet der Mischschmelzpunkt (135°) darauf hin.

Es wurde nun daran gegangen, Anhaltspunkte für den Aufbau dieses pflanzlichen Cerebrins zu gewinnen, soweit es die durch die zahlreichen Fraktionierungen recht klein gewordene Menge an Substanz zuließ.

Acetylprodukt.

Dieser Stoff könnte auf einem Wege gewonnen werden, der jenem entsprach, den Thierfelder bei der Herstellung des



Fig. 3.

Vergrößerung 140.

Acetylcerebrons eingeschlagen hatte.¹ 1 g Cerebrin wurde mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der zehnfachen Essigsäureanhydrids eine halbe Stunde unter gelindem Sieden erhalten, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter mit Äther versetzt und wässriges KOH bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und hierauf filtriert, der Äther dann verdampft. Die zurückgebliebene glasige Masse wurde durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte ziemlich gut löslich. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich bei allmählicher Verdunstung des Lösungsmittels radiär gestreifte, am Rand der Schale aufsitzende Knollen ab. Unter dem Mikroskop zeigten sie fächerförmig angeordnete Nadeln. Durch entsprechende Verdünnung des Alkohols mit Wasser gelang es, die Substanz in farblosen, bis zu 1 cm langen Krystallnadeln zu erhalten, die sich auf dem Boden der Schale zu schönen, halbkugelförmigen Rosetten vereinigt hatten. (Fig. 3.) Schmelzpunkt 62 bis 63° .

Es ist somit ein Derivat gefunden worden, das schön krystallisiert erhalten werden kann, einen scharfen

¹ Ztschr. f. physiol. Chem. 89 (1914), p. 248; (1914), I, p. 998.

Schmelzpunkt zeigt und bei einer künftigen Untersuchung dieser pflanzlichen Cerebrine als geeignetes Ausgangsmaterial für die weitere Ermittlung der chemischen Konstitution dienen kann.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

1. 4·935 mg Substanz gaben 12·735 mg CO₂, daher 70·40% C.
4·935 » » » 4·960 » H₂O, » 11·25% H.
2. 4·400 » » » 11·395 » CO₂, » 70·65% C.
4·400 » » » 4·430 » H₂O, » 11·27% H.

N-Bestimmung (Temp. = 26° C, Druck = 736 mm Hg).

1. 4·570 mg Substanz gaben 0·104 cm³ N, daher 2·50% N.
2. 4·320 » » » 0·096 » » » 2·44% »

Daraus folgt die durchschnittliche Zusammensetzung des Acetylcerebrins mit 70·52% C, 11·26% H, 2·47% N.

Ein Vergleich dieser Prozentzahlen mit denen des ursprünglichen Cerebrins auf der einen und denen der analogen tierischen Stoffe auf der anderen Seite ergibt, daß bei den pflanzlichen Cerebrinen eine geringere Anzahl von Acetylgruppen eingetreten ist. Dies ließe sich daraus ableiten, daß die Zuckerkomponente mit den vier acetylierbaren Gruppen fehlt. Damit steht auch die Tatsache in Übereinstimmung, daß die durch den Eintritt der Acetylgruppen bewirkte Depression des Schmelzpunktes hier wesentlich geringer ist als bei den analogen tierischen Produkten.¹

Hierauf wurde versucht, durch Verseifung des Acetylproduktes das ursprüngliche Cerebrin wieder zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Acetylprodukt eine viertel Stunde mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erhitzt und dann das erhaltene Reaktionsprodukt mehrmals aus Alkohol umgelöst. Die so erhaltene Substanz stellte ein rein weißes, weiches, körniges Pulver dar, das in seinem mikroskopischen Aussehen dem ursprünglichen Cerebrin stark ähnelte. Schmelzpunkt: 118 bis 121°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

1. 4·055 mg Substanz gaben 10·815 mg CO₂, daher 72·76% C.
4·055 » » » 4·595 » H₂O, » 12·68% H.
2. 4·720 » » » 12·545 » CO₂, » 72·51% C.
4·720 » » » 5·280 » H₂O, » 12·52% H.

N-Bestimmung.

1. 4·285 mg Substanz gaben 0·075 cm³ N, daher 1·92% N, Temp. = 26° C, Druck = 731 mm Hg.
2. 4·215 mg Substanz gaben 0·082 cm³ N, daher 2·16% N, Temp. = 24° C, Druck = 734 mm Hg.

¹ Thierfelder, Ztschr. f. physiol. Ch. 89 (1914), p. 248; Levene and West, Journ. of Biol. Chem., 31 (1917), p. 635.

Daraus folgt die durchschnittliche Zusammensetzung des durch Verseifung des Acetylcerebrins gewonnenen Stoffes mit 72·63% C, 12·60% H, 2·04% N.

Die Abweichung vom ursprünglichen Cerebrin in der prozentischen Zusammensetzung beträgt beim C 0·8%, beim H bloß 0·2% und beim N 0·5%; der Schmelzpunkt liegt um etwa 16° tiefer. Trotz dieser Abweichungen dürfte es sich um den ursprünglichen Stoff oder einen ihm sehr nahestehenden handeln. Infolge der geringen Substanzmenge war eine Reinigung bis zum konstanten Schmelzpunkt nicht durchführbar und die Anwesenheit selbst kleiner Mengen unverseiften Acetylproduktes wäre ein hinreichender Grund für die Verminderung der oben verzeichneten Größen.

Abbau.

Um jene Komplikationen zu vermeiden, die beim Abbau der tierischen Cerebrine infolge von Alkoholyse eintreten, wurde die Spaltung nicht mit alkoholischer, sondern mit wässriger Säure unter Anwendung von Druck versucht. Es zeigte sich jedoch, daß 3- bis 5prozentige Schwefelsäure im Autoklaven bei Drücken von $\frac{1}{2}$ bis 4 Atmosphären und einer Einwirkungsdauer von 4 bis 7 Stunden den Stoff völlig unzersetzt läßt. Schließlich wurde mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt, aber auch danach konnte weder mit Fehling'scher Lösung noch mit α -Naphthol ein reduzierender Zucker als Spaltprodukt nachgewiesen werden. Nach den beendeten Hydrolysenversuchen war das ursprünglich körnige Cerebrin stark gequollen und bildete eiweißähnliche Flocken; doch hatte es seine weiße Farbe beibehalten. Auch die Säure war farblos geblieben. Äußere Anzeichen einer Zersetzung waren also nicht sichtbar. Die vereinigten Kochflüssigkeiten gaben beim Eindampfen keine Ausscheidung.

Nachdem also keine Zuckerabspaltung erzielt werden konnte, wurde eine ähnliche Methode angewendet wie die, mittels der Levene¹ in den tierischen Cerebrinen nach Ausscheidung der Galaktose die noch gebliebenen sauren und basischen Bestandteile voneinander trennte. Auf diesem Wege konnte auch eine Säure isoliert und die Anwesenheit einer stickstoffhaltigen Base wahrscheinlich gemacht werden.

Das Cerebrin wurde mit Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt und zur siedenden Lösung eine gesättigte Lösung von Bariumhydroxyd in Methylalkohol hinzugefügt. Es trat zunehmende Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Nach 10 Stunden wurde das Erhitzen abgebrochen und soviel Aceton zugefügt, bis die entstandene Ausscheidung nicht mehr zunahm. Nach längerem Stehenlassen wurde filtriert. (Niederschlag N, Filtrat F.)

¹ Journ. of Biol. Chem. 31, p. 627.

Der Niederschlag (N), in dem die Bariumsalze der Säuren zu erwarten waren, wurde getrocknet und Beimengungen mit Petroläther extrahiert. Hierauf wurden die Bariumsalze mit warmer Salzsäure zerlegt und dann die überschüssige Salzsäure durch Waschen entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser suspendiert, ein wenig Benzol hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Verdampfen des Benzols waren die festen Teilchen zu einem Kuchen zusammengeschmolzen, der auf der Oberfläche des Wassers schwamm, verhielten sich also so wie die höheren Fettsäuren. Der Kuchen wurde in Aceton gelöst, von den ungelösten anorganischen Beimengungen filtriert und dann das Lösungsmittel abgedampft. Der bräunliche Rückstand zeigte einen Schmelzpunkt von etwa 78° . Er wurde in warmem Alkohol-Benzolgemisch gelöst. Beim Abkühlen schied sich ein feinkörniges Pulver aus.

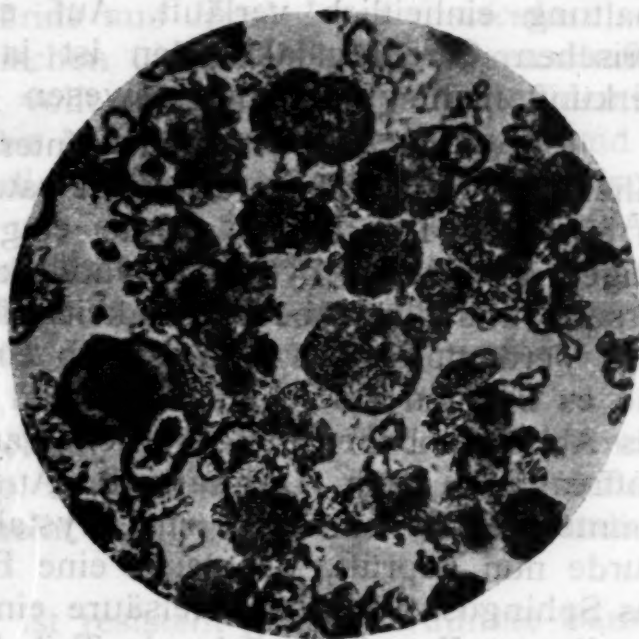


Fig. 4.

Vergrößerung 165.

Dieses wurde wiederholt aus Alkohol umgelöst, mit Tierkohle entfärbt und ergab schließlich einen Stoff, der große Ähnlichkeit mit Cerebronsäure zeigte. Er schmolz bei 95° und bildete ein weißes, lockeres Pulver. Unter dem Mikroskop zeigten sich kreisrunde Scheibchen mit deutlicher radiärer Streifung, zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen entstand ein zentrisches schwarzes Kreuz. Es lagen also doppelbrechende Nadelkugeln, Sphärokrystalle, vor (Fig. 4). Die alkoholische Lösung reagierte deutlich sauer. Mit alkoholischem Magnesiumacetat ergab sie sofort einen weißen Niederschlag, der auch in viel heißem Alkohol unlöslich war.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

1. 4.990 mg Substanz gaben 13.680 mg CO_2 , daher 74.79% C.
4.990 " " " 5.780 " H_2O , " 12.96% H.
2. 4.070 " " " 11.170 " CO_2 , " 74.87% C.
4.070 " " " 4.730 " H_2O , " 13.01% H.

N-Bestimmung:

1. 4.025 mg Substanz gaben 0.044 cm^3 N, daher 1.22% N, Temp. = 24° C, Druck = 736 mm Hg.
2. 4.570 mg Substanz gaben 0.064 cm^3 N, daher 1.55% N, Temp. = 25° C, Druck = 736 mm Hg.

Daraus folgt die durchschnittliche Zusammensetzung des sauren Spaltproduktes des Cerebrins mit 74.83% C, 12.99% H,

1·38% N (Cerebronsäure $C_{25}H_{50}O_3$: 75·30% C, 12·65% H). Wider Erwarten zeigte sich also diese Säure stickstoffhaltig. Es dürfte sich um eine Aminofettsäure mit hohem Molekulargewicht handeln. Nachdem auch das andere Spaltprodukt stickstoffhaltig befunden wurde, muß angenommen werden, daß in der ursprünglichen Cerebrinmolekel zwei Stickstoffatome vorhanden sind, wofern die Spaltung einheitlich verläuft. Auf eine volle Analogie mit den tierischen Cerebrogalaktosiden ist ja wohl mit Rücksicht auf die Herkunft nicht zu rechnen gewesen.

Es wurde nun versucht, unter Benützung des Filtrates (F) näheres über die Natur der nicht sauren Bestandteile des Cerebrins zu erfahren. Das Filtrat wurde eingeeengt, wobei es einen eigenartigen, aromatischen Geruch entwickelte, hierauf mit viel Wasser versetzt und die trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein roter Syrup zurück, ähnlich wie es bei den tierischen Cerebrinen an der entsprechenden Stelle des Abbaues beobachtet worden war. Der Syrup gab die Stickstoffreaktion nach Lassaigne. Aus der alkoholischen Lösung konnte der Syrup nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es wurde nun geprüft, ob darin eine Base enthalten ist, die so wie das Sphingosin mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Sulfat gibt. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des Syrups in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Schwefelsäure versetzt. Doch schieden sich auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab. Ein anderer Teil wurde mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt; doch wurde auf diesem Wege bloß ein braunes Öl erhalten, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Hingegen gelang es einen gelben, in schönen, langen Nadeln krystallisierenden Stoff zu erhalten, dadurch, daß die alkoholische Lösung mit einer ebensolchen von Pikrinsäure versetzt und einige Tage stehen gelassen wurde. Dieser Stoff scheint ein Pikrat der unbekannten Base zu sein. Die Analyse ergab keine zuverlässigen Resultate, da er trotz aller Vorsichtsmaßregeln verpuffte.

Zusammenfassung.

Die wichtigeren Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind somit folgende:

1. Isolierung eines Phytosterins in reinem Zustand aus *Amanita muscaria* und Nachweis der Identität mit dem Tanretschen Ergosterin aus *Claviceps purpurea* auf Grund der Analysen, Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse.
2. Darstellung der Acetylprodukte aus den beiden genannten Stoffen; der Vergleich dieser Derivate bestätigt die Identität.
3. Nachweis, daß das Phytosterin zwei Doppelbindungen in der Molekel enthält.

4. Isolierung eines Cerebrins aus dem Fliegenpilz und Feststellung seiner chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften. Nachweis, daß eine Zuckerkomponente fehlt, wobei allerdings die Möglichkeit offen bleibt, daß diese Komponente im Laufe der Darstellung, die energische chemische Eingriffe in sich schließt, aus dem nativen Stoff abgespalten wurde.

5. Isolierung eines Cerebrins aus *Hypholoma fasciculare*; die Analysenzahlen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften weisen, wenn auch nicht mit voller Bestimmtheit, auf die Identität der beiden Cerebrine hin. Die Mikrophotographien (Fig. 1 und 4) der beiden Stoffe zeigen die eigenartige sphärokrystallinische Struktur noch deutlicher, als wie sie in den Rosenheim'schen Abbildungen¹ der tierischen Cerebrogalaktoide zum Ausdruck kommt. Dadurch gewinnt die Annahme von der Zugehörigkeit der beschriebenen Pflanzenstoffe zur Gruppe der Cerebrine an Begründung.

6. Aus dem Amanitacerebrin wird ein gut krystallisierendes Acetylprodukt gewonnen (Fig. 2) und dessen Zusammensetzung ermittelt. Dieses Derivat erscheint wichtig für das weitere Studium dieser Stoffe.

7. Das Amanitacerebrin ist resistent gegen verdünnte Säuren und selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure. Der Abbau mit methylalkoholischem Ätzbaryt liefert eine Säure, die in radiär gestreiften Sphärokrystallen erhalten wird (Fig. 3). Auch im Schmelzpunkt, in den Löslichkeitsverhältnissen, in den Prozentzahlen für C und H zeigt sie sich den aus tierischen Cerebrinen gewonnenen Fettsäuren ähnlich, erweist sich aber im Gegensatz zu diesen als stickstoffhaltig.

Schließlich erfülle ich die angenehme Pflicht, den Förderern meiner Arbeit an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen, und zwar Herrn Prof. Otto Rosenheim (London) für die Überlassung von Separatabdrücken seiner Arbeiten über die Cerebrogalaktoide, Herrn Dr. O. Pfeiffer-Wellheim (Wien) für die freundliche Herstellung der Mikrophotographien, Herrn Dr. G. Klein (Wien) für die Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop und endlich den Herren Dr. A. Rollet (Graz) und Dr. E. Strauß (Frankfurt a. M.) für die Durchführung der Mikroanalysen.

¹ The Biochem. Journ. 8 (1914), p. 122.

Verhalten des Morphins beim reduzierenden Abbau nach Emde

Von

Franz Faltis und Theodor Heczko

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1922)

Die von H. Emde¹ in die organische Methodik eingeführte Spaltung quartärer Ammoniumchloride in tertiäre Basen mit Natriumamalgam, die ihre Hauptbedeutung in der Aufspaltung zyklischer Basen als Ergänzung des Hofmann'schen Abbaues beim Studium der Alkaloide besitzt, ist dann von J. v. Braun im Zusammenhang mit seinen weitreichenden Untersuchungen über die Ringfestigkeit zyklischer Stickstoffverbindungen eingehender untersucht worden. Sie wurde zuerst von M. Scholtz² und dann dem einen von uns³ beim Abbau eines Alkaloids, des Isochondodendrins, angewendet und später von letzterem⁴ auf eine andere Benzyltetrahydroisochinolinbase übertragen worden, nämlich auf das Apomorphin. Jetzt soll über die Anwendung dieser Reaktion auf die Muttersubstanz des Apomorphins berichtet werden, auf das Morphin selbst mit bedeutend komplizierterem Bau, das im Gegensatz zu den bis jetzt untersuchten Alkaloiden nur einen aromatischen Kern enthält.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zuerst einen Überblick über den Anwendungsbereich dieser Methode zu geben. Sie ist, soweit die Untersuchungen reichen, nur dann mit Erfolg zu gebrauchen, wenn in der Nähe des Stickstoffes sich ungesättigte Gruppen im Molekül befinden, die einen lockernden Einfluß auf die Bindung C—N ausüben, sodaß Emde die Spaltbarkeit mit Natriumamalgam

¹ C., 1910, II, 1477; Ar., 391, 88 (1912).

² Ar., 252, 513 (1914).

³ Faltis und Neumann, M 42, 327 (1921).

⁴ Faltis und Krausz, ibid. 377.

geradezu als Maß für die Festigkeit dieser Bindung bezeichnet. Für die Öffnung vollständig hydrierter Ringsysteme, wie etwa des *N*-Dimethylpiperidiniumchlorids, als Hydroxyd das klassische Objekt des Hofmann'schen Abbaues, kommt diese Methode nicht in Betracht.

Wenn von dem bedeutenden Einfluß der Carbonylgruppe (das Carboxyl hingegen ist wirkungslos) abgesehen wird, läßt sich feststellen, daß olefinische Doppelbindung nur in unmittelbarer Nähe des Stickstoffes (in α -Stellung) einen merklichen Einfluß ausübt, wie es in der leichten Zersetzlichkeit des Neurins unter $N(CH_3)_3$ -Bildung zum Ausdruck kommt. In β -Stellung ist ein solcher kaum mehr zu erkennen, da Allyltrimethylammoniumchlorid von Natriumamalgam nicht angegriffen wird. Inwieweit eine olefinische Doppelbindung im Stickstoffringsystem dieses der Aufspaltung nach Emde zugänglich macht, ist noch nicht untersucht.

Viel weiter reichend ist der Einfluß der Phenylgruppe, worüber sich ein ziemlich großes Tatsachenmaterial findet; dies sei kurz besprochen, geordnet nach der Entfernung des Phenyls vom Stickstoff in den einzelnen Fällen, wobei sich zeigen wird, daß Eingliederung des Phenyls in den Stickstoffring (in kondensierten Systemen) je nach der Natur des Ringes eigentümliche Beeinflussung der Resultate zeigt.¹

1. α -Stellung des Phenyls.

Phenyltrimethylammoniumchlorid ist mit Natriumamalgam nicht spaltbar, was nicht überraschend ist, da die Gruppe C_6H_5 an letzter Stelle der Radikale bezüglich Beweglichkeit bei der thermischen Zersetzung quartärer Ammoniumsalze, beziehungsweise -hydroxyde (Hofmann'scher Abbau) steht.²

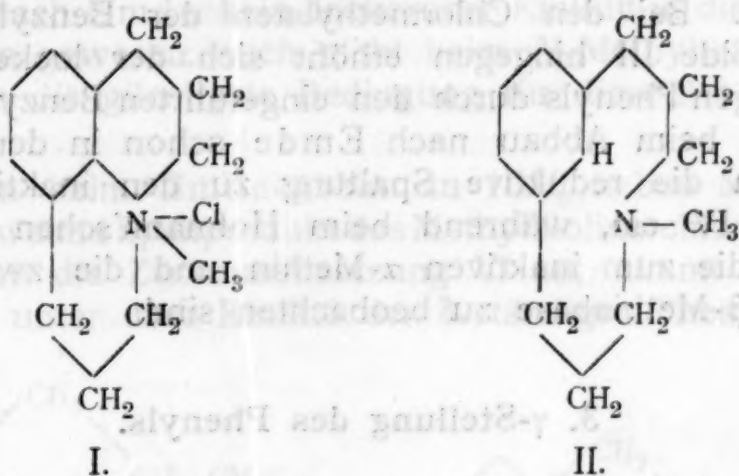
In kondensierten Systemen hingegen zeigt sich beim Abbau nach Emde deutlich lockernder Einfluß. Am *N*-Methyltetrahydrochinolinmethylchlorid, das beim Hofmann'schen Abbau ausschließlich die relativ bewegliche Methylgruppe abspaltet, tritt bei dem Verfahren nach Emde zu 60% eine andere Spaltung ein. Es bildet sich unter Reduktion die Base $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 - CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Schon von Emde (A., l. c.) beobachtet, wurde diese Spaltung von Braun und E. Aust³ richtig gedeutet. Sie machten auch die interessante Feststellung, daß bei Ersatz eines Methyls in dieser Verbindung durch die beweglichere Allylgruppe die Spaltung mit Natriumamalgam ausschließlich unter Abstoßung dieses Restes und der Rückbildung von Kairolin vor sich geht.

¹ Vgl. die treffende Bemerkung J. v. Braun's über das rätselhafte Gesamtspiel der Kräfte in Ringsystemen. B., 49, 2631 (1916).

² Vgl. Braun, A., 382, 3 und 5 (1911).

³ B., 49, 501 (1916).

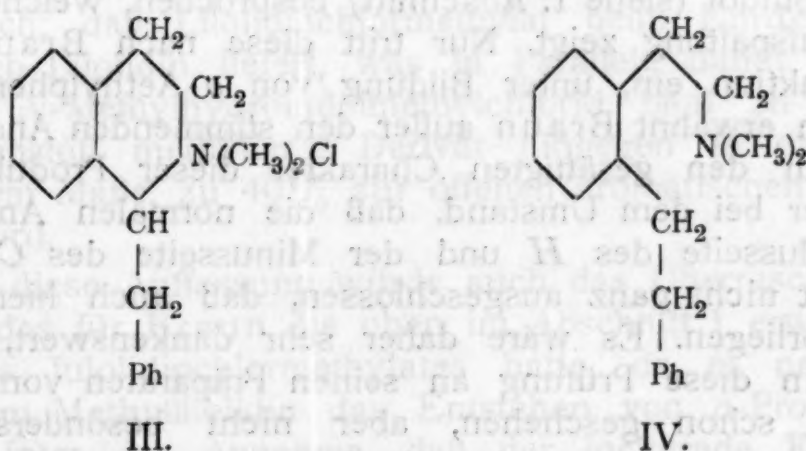
Julolidinmethylchlorid I gibt ähnlich zu 63% Julolidin zurück, zu 37% reduktiv die fettaromatische Base II.¹ Eine lockernde Wirkung des Phenyls in der δ -Stellung ist in beiden Fällen nicht zu beobachten.



Bei den *N*-Methylhydroindolbasen, die ebenfalls beim Hofmann'schen Abbau nur Abspaltung des Methyls zeigen, treten, und zwar je nach den Substituenten in wechselnden Mengenverhältnissen, dieselben beiden Arten der Spaltung auf, daneben eine dritte, indem sich auch der Einfluß des Phenyls in der γ -Stellung geltend macht² (siehe Abschnitt 3).

2. β -Stellung des Phenyls.

Benzyltrimethylammoniumchlorid wird durch Natriumamalgam glatt reduktiv in Toluol und Trimethylamin gespalten. (Auch bei der thermischen Zersetzung ist der Benzylrest beweglicher als das Methyl.)



Beim Emde-Abbau des hiehergehörigen kondensierten Systems, des *N*-Methyltetrahydroisochinolinmethylchlorids, macht sich wie beim Hofmann'schen der Einfluß der γ -Stellung überragend

¹ Braun, K. Heider und W. Wyczatkowska, B., 51, 1215 (1918).

² Braun und L. Neumann, B., 49, 1283 (1916).

geltend (siehe Abschnitt 3) und es entsteht in beiden Fällen ausschließlich *o*-Vinylbenzyltrimethylamin. Dieses läßt sich nach der Methylierung des Stickstoffes nach Hofmann nicht unzersetzt weiterspalt, mit Natriumamalgam hingegen gibt es natürlich glatt *o*-Vinyltoluol. Bei den Chlormethylaten der Benzyltetrahydroisochinolinalkaloide III hingegen erhöht sich der lockernde Einfluß des β -ständigen Phenyls durch den eingeführten Benzylsubstituenten und so tritt beim Abbau nach Emde schon in der ersten Stufe ausschließlich die reduktive Spaltung zu den inaktiven Dihydromethinbasen IV ein, während beim Hofmann'schen Abbau beide Spaltungen, die zum inaktiven α -Methin und die zweite mögliche zur aktiven β -Methinbase zu beobachten sind.

3. γ -Stellung des Phenyls.

Körper dieser Art, deren quartäre Hydroxyde im allgemeinen sehr leicht nach Hofmann, schon durch Kochen der quartären Salze mit Lauge, gespalten werden, unterliegen auch dem Abbau nach Emde, aber auffallenderweise ohne Reduktion unter Bildung desselben Spaltstückes wie beim Hofmann-Abbau. So gibt Phenäthyltrimethylammoniumchlorid Styrol, die oben (Abschnitt 2) erwähnten Dihydromethine nach Überführung ins Chlormethylat die entsprechenden *o*-Vinylabkömmlinge als stickstofffreie Körper. Nur beim Dihydrodimethylapomorphin konnte Andeutung einer reduktiven Spaltung unter teilweiser Bildung des *o*-Aethylderivates beobachtet werden.

Das Verhalten der kondensierten Systeme in dieser Hinsicht wurde bereits am Beispiel des Tetrahydroisochinolins (siehe 2. Abschnitt), das ausschließlich *o*-Vinylbenzyltrimethylamin liefert, und am Dihydroindol (siehe 1. Abschnitt) besprochen, welches zum Teil analoge Aufspaltung zeigt. Nur tritt diese nach Braun's Angabe unter Reduktion ein, unter Bildung von *o*-Aethylphenyltrimethylamin. Doch erwähnt Braun außer den stimmenden Analysen keine Beweise für den gesättigten Charakter dieser Produkte und es wäre daher bei dem Umstand, daß die normalen Analysenfehler auf der Plusseite des *H* und der Minusseite des *C* liegen, die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, daß auch hier die Vinyl-derivate vorliegen. Es wäre daher sehr dankenswert, wenn Herr Prof. Braun diese Prüfung an seinen Präparaten vornähme, falls dies nicht schon geschehen, aber nicht besonders angeführt worden ist.

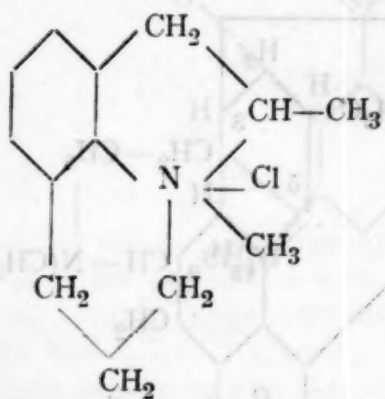
4. δ -Stellung des Phenylrestes.

ω -Phenylpropyltrimethylammoniumchlorid scheint der Aufspaltung mit Natriumamalgam nicht zugänglich zu sein; wenigstens spricht hiefür der Umstand, daß Braun die vollständige Herauslösung des Stickstoffs aus der tertiären Base, die er, wie im Abschnitt 1

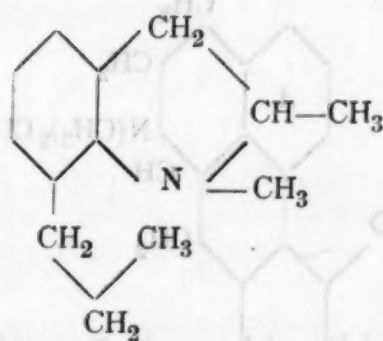
erwähnt, durch Emde-Abbau aus dem *N*-Methyltetrahydrochinolin erhalten hatte, mit Hilfe seiner BrCN- und PCl₅-Methode durchgeführt hat.

Auch im kondensierten System ist, wie schon berichtet, bei der Spaltung nach Emde kein lockernder Einfluß in dieser Richtung wahrzunehmen gewesen, auch nicht beim *N*-Methyltetrahydrochinolin,¹ in dem die günstigste Bedingung für diese Art der Spaltung gegeben war.

Nur dem beim Emde-Abbau zu 10% neben Methylilolidin auftretenden zweiten Spaltprodukt des Methylilolidinchlormethylates V schreibt Braun die Zusammensetzung VI zu, nimmt also reduktive Spaltung unter dem Einfluß der δ -ständigen Phenylgruppe an,



V.



VI.

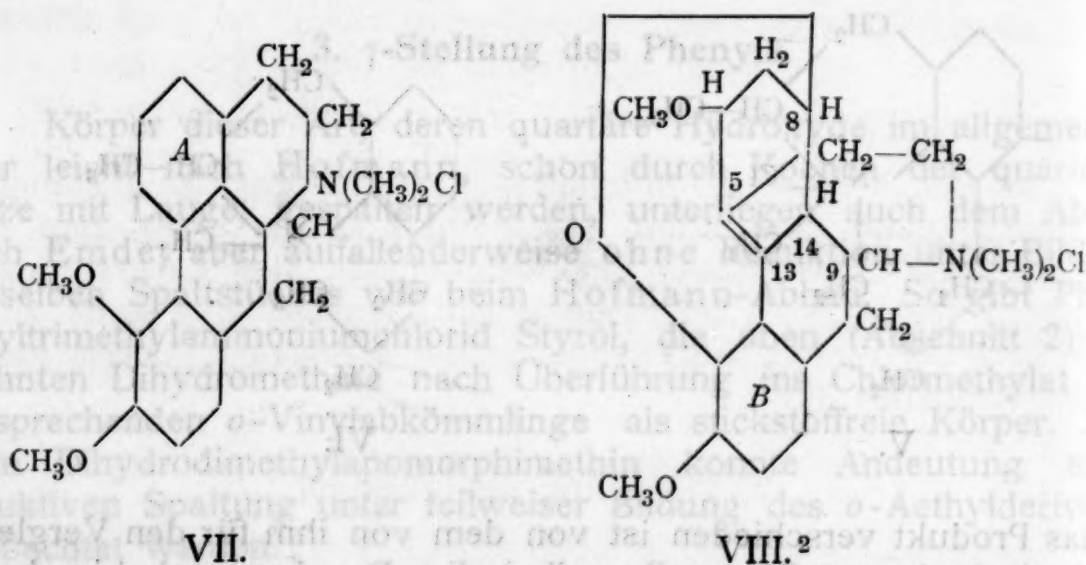
da das Produkt verschieden ist von dem von ihm für den Vergleich synthetisch dargestellten *o*-Propylkairolin. Da aber auch hier keine Angabe vorliegt, daß auf den gesättigten Charakter geprüft worden ist, wäre es nicht ganz von der Hand zu weisen, daß hier entsprechend dem oben angeführten Propenylkairolin vorliegt. Hiefür spräche auch, daß Lilolidinchlormethylat beim Emde-Verfahren ausschließlich Lilolidin liefert, was in Parallele damit zu setzen wäre, daß *N*-Methylhydroindolmethylchlorid bloß zu 8%, das am α -Kohlenstoff methylierte Derivat hingegen in ganz außergewöhnlichem Maße, zu 40% zur offenen aromatischen Base aufgespalten wird.

Durch diese Auffassung würde auch das Überraschende verschwinden, das für Braun die oben im Abschnitt 1 erwähnte Aufspaltung des Julolidinchlormethylates hatte, da er natürlich in Analogie zum Methylilolidin das Entstehen von *o*-Propylkairolin erwartete. Unter der Annahme, daß der lockernde Einfluß der Phenylgruppe in der durch die δ -Stellung gegebenen Entfernung nicht mehr zur Geltung kommt, wofür sonst alle Beobachtungen sprechen, sind die beiden oben beschriebenen Arten der Spaltung des Julolidindimethylchlorids die zwei einzig möglichen.

¹ Braun und L. Neumann, B., 50, 50 (1917).

5. Am wirkungsvollsten hat sich der Cinnamylrest, die Kombination von Phenyl und olefinischer Doppelbindung in β -Stellung zum Stickstoff erwiesen: Cinnamyltrimethylammoniumchlorid $C_6H_5CH=CHCH_2N(CH_3)_3Cl$ sowie Cinnamylbenzyltrimethylammoniumchlorid geben glatt und quantitativ unter H -Aufnahme Phenylpropylen. Der Cinnamylrest übertrifft also an lockernder Wirkung weitaus die Benzylgruppe.¹

Es war nun von Interesse, die Muttersubstanz des bereits untersuchten Apomorphins, das Morphin selbst, dem reduzierenden Abbau nach Emde zu unterwerfen. Beim Vergleich der Formeln für Dimethylapomorphin- (VII) und Dimethylmorphinchlormethylenat (VIII) ergibt sich, daß der im ersten Fall vorhandene Einfluß des



β -ständigen Benzolringes A beim Morphin wegfällt, da er hier tetrahydriert ist; so kommt nur noch der γ -ständige Kern B, eingegliedert in den neungliederigen Heterozykel, als maßgebend in Betracht.

Das Ergebnis fiel so aus, wie es die im Abschnitt 3 besprochene Regelmäßigkeit erwarten ließ: es wurde das bereits von Pschorr aus demselben Ausgangsmaterial durch Hofmann'schen Abbau dargestellte α -Dimethylmorphimethin erhalten. Im nicht-reduktiven Verlaufe der Spaltung liegt zugleich ein Beweis für die angenommene γ -Stellung des Benzolkerns zum Stickstoff, da nur in diesem Falle beim Abbau nach Emde ein solcher bis jetzt beobachtet wurde.

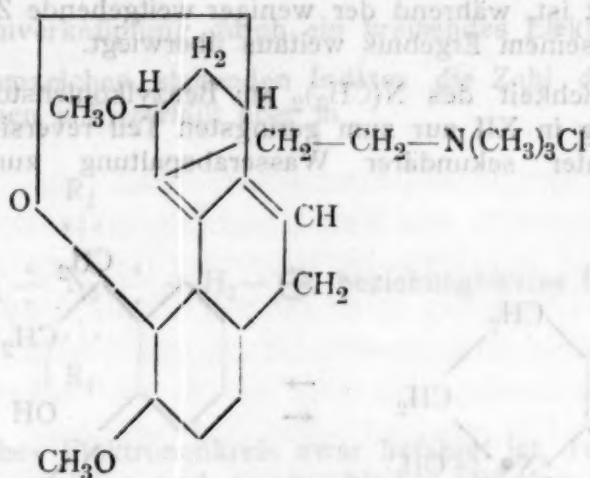
Dies ist von Bedeutung im Hinblick auf die von Gadamer³ aus stereochemischen Gründen in Erwägung gezogene Morphinformel, die sich von der hier benützten dadurch unterscheidet, daß die Sauerstoffbrücke an das C-Atom 5 angreift und die Haftstelle

¹ Emde und H. Schellbach, Ar., 249, 118 (1911).

² Formel nach Faltis, Ar., 255, 85 (1917).

³ Z. Ang., 26, 625 (1913).

des Stickstoffs von C_9 nach C_8 verlegt, dafür die Doppelbindung zwischen C_{13} und C_{14} angenommen wird. Diese Formel verdunkelt nicht nur den genetischen Zusammenhang mit dem Apomorphin, sondern ließe auch beim Emde-Abbau einen anderen Verlauf erwarten. Denn hier müßte die im Abschnitt 5 angeführte Kombination von Phenyl und Doppelbindung sich durch glatte Reduktion äußern und ein Dihydrodimethylmorphimethin entstehen.



IX.

Es wurde weiter versucht, das α -Dimethylmorphimethinmethylchlorid IX dem Abbau nach Emde zu unterwerfen. Derselbe ergab ein minimales Resultat, was nicht überraschend ist, da sich die lockernde Wirkung des Benzolkernes infolge seiner großen Entfernung vom Stickstoff nicht mehr geltend macht. Ein eventueller Einfluß der in γ -Stellung befindlichen konjugierten Doppelbindung wird wahrscheinlich allmählich durch sekundäre Reduktion derselben durch den nascierenden Wasserstoff aufgehoben.¹

Zum Schlusse mögen noch einige Bemerkungen über das Verhältnis des Hofmann'schen und des reduzierenden Abbaues zueinander Platz finden.

Die Richtung des thermischen Zerfalles des Systems $NR^1R^2R^3R^4\bullet + OH'$ in $NR^1R^2R^3$ und R^4OH hängt natürlich von der Art der Substituenten ab. Zwei verschiedene Umstände machen sich hiebei in nichtzyklischen Systemen, die leichter zu überblicken sind, geltend, wie schon angedeutet: 1. Die Beweglichkeit des Restes als solchen, wobei H an erster Stelle steht, in großer Entfernung CH_3 und daran anschließend C_nH_{2n+1} mit wachsendem n folgen. 2. Lockerung der Haftfestigkeit des R durch in ihm enthaltene ungesättigte Gruppen, etwa in der Reihenfolge $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-CH_2-$, $C_6H_5CH_2-$, (CH_3) . Hiezu kommt beim thermischen Zerfall der quartären Hydroxyde (was ihn nach Braun's Untersuchung² von dem der Salze unterscheidet) noch die Tendenz, beim Erhitzen Olefine von möglichst symmetrischem Bau unter Wasseraustritt zu erzeugen.

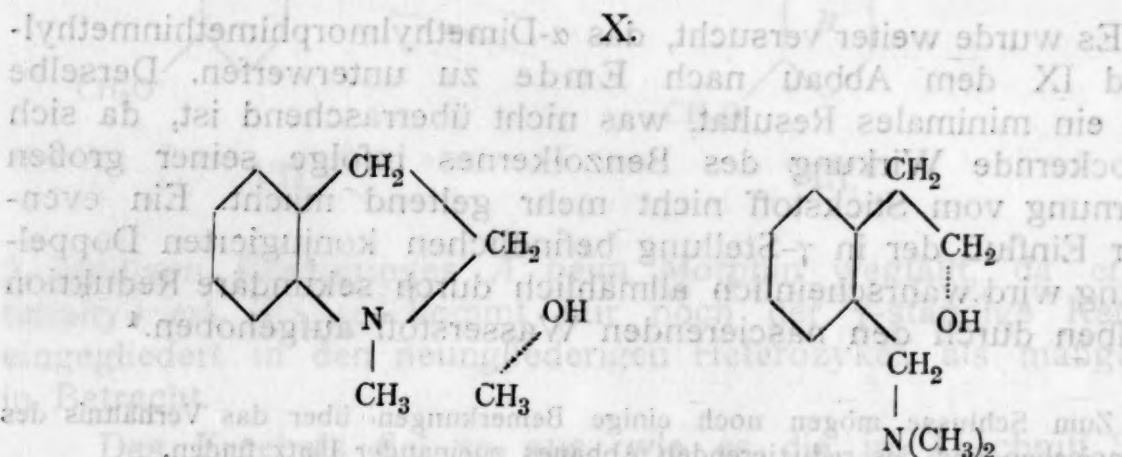
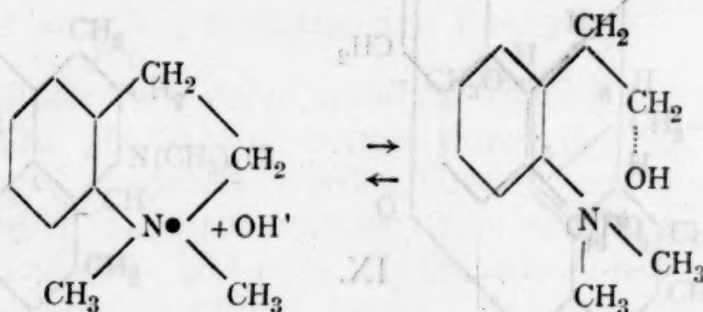
¹ Diesbezüglich vgl. M. 42, 355 und 383, sowie die glatte Reduktion von α -Methylmorphimethin zum Dihydroprodukt mit Na+Alkohol (E. Vongerichten, B. 32, 1047 (1899), bei der die verbleibende Doppelbindung in die δ -Stellung wandern dürfte.

² A., 382, 1 (1911)

In Ringsystemen können auch andere Ursachen das Bild verwickelter gestalten: $C_6H_5CH_2-CH_2-$ stellt durch die lockernde Wirkung des Phenyls eine sehr reaktive Gruppe dar. An dem Beispiel des *N*-Methyltetrahydroisochinolinmethylhydroxyds wurde dies auch bestätigt gefunden, da dieses beim Hofmann'schen Abbau *o*-Vinylbenzyltrimethylamin gibt. *N*-Methylhydroindolmethylhydroxyd bei derselben maßgebenden Entfernung des Phenyls vom Stickstoff setzt hingegen, wie schon angeführt, der Ringöffnung vollständigen Widerstand entgegen.

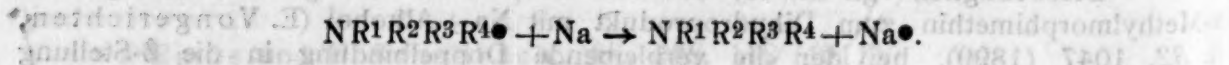
Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei der Fixiertheit der $N(CH_3)_2$ -Gruppe im zweiten Fall die Zerfallsreaktion X, wenn sie auch überwiegend sein sollte, reversibel geartet ist, während der weniger weitgehende Zerfall in XI irreversibel ist und daher in seinem Ergebnis weitaus überwiegt.

Bei der Beweglichkeit des $N(CH_3)_2$ am Benzylkohlenstoff im ersterwähnten Beispiel ist die Spaltung in XII nur zum geringsten Teil reversibel und führt daher fast ausschließlich unter sekundärer Wasserabspaltung zum Vinylkörper als Endprodukt.



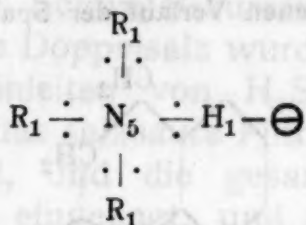
Wenn wir uns nun dem Abbau der quartären Chloride durch Natriumamalgam zuwenden, fällt vor allem auf, daß er schon bei kleiner OH^- -Konzentration beginnt (falls er überhaupt eintritt), bei viel geringerer, als sie bei der Modifikation des Hofmann'schen Abbaues angewendet werden muß, die darin besteht, daß quartäre Salze mit konzentrierter Lauge zum Sieden erhitzt werden. Das Wesen des reduzierenden Abbaues besteht vielleicht darin, daß Natrium nicht nur auf H^+ unter Bildung von $1/2 H_2$ ladungsentziehend wirkt, sondern auch mit anderen positiv geladenen Ionen, die sich in der wässrigen Lösung finden, sich in derselben Art umsetzt. Dies wird um so mehr in den Vordergrund treten, je größer ihre Konzentration in der Lösung ist:

Wenn wir uns nun dem Abbau der quartären Chloride durch Natriumamalgam zuwenden, fällt vor allem auf, daß er schon bei kleiner OH^- -Konzentration beginnt (falls er überhaupt eintritt), bei viel geringerer, als sie bei der Modifikation des Hofmann'schen Abbaues angewendet werden muß, die darin besteht, daß quartäre Salze mit konzentrierter Lauge zum Sieden erhitzt werden. Das Wesen des reduzierenden Abbaues besteht vielleicht darin, daß Natrium nicht nur auf H^+ unter Bildung von $1/2 H_2$ ladungsentziehend wirkt, sondern auch mit anderen positiv geladenen Ionen, die sich in der wässrigen Lösung finden, sich in derselben Art umsetzt. Dies wird um so mehr in den Vordergrund treten, je größer ihre Konzentration in der Lösung ist:

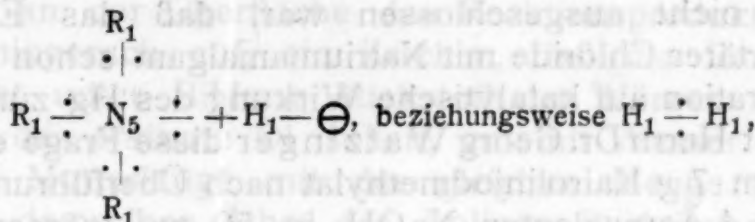


Das vom Natrium abgegebene Elektron wird um den positiven Komplex $NR^1R^2R^3R^4$ kreisen; ist eines der Radikale H, so wird sich das Elektron e^- mit

diesem verbinden, da die maximale Koordinationszahl des Wasserstoffs 2 ist (vgl. die Existenz von $(\text{NH}_3)_2\text{HOH}$, von Py_2HCl usw.). Das Gebilde



(wobei \div die Atomverknüpfung durch ein kreisendes Elektronenpaar andeuten und die neben den Atomzeichen stehenden Indizes die Zahl der disponiblen positiven Ladungen bezeichnen soll) zerfällt aber in



da der vierte »taube« Elektronenkreis zwar befähigt ist, lokal Anziehung auf ein Kation, etwa H^\bullet auszuüben und es zu binden (Bildung des komplexen Ammoniumions), neutral gewordene Atome (oder Molekel¹) aber nur mehr sehr locker gebunden hält.

Sind jedoch, wie in den quartären Salzen, alle vier R Kohlenstoffreste, so ist bei dem Umstand, daß bei C und bei N (um diesen herum gruppiert sich das Überwiegen der positiven um die negativen Ladungen) die maximale Koordinationszahl 4 beträgt, die hier schon besetzt ist, eine Stabilisierung des kreisenden Elektrons in der Koordinationssphäre des N oder C nicht möglich.² Dieses wird sich daher mit dem

überall vorhandenen H^\bullet (des Wassers) zu $\text{H}_1 - \ominus$, beziehungsweise $\text{H} \div \text{H}$ verbinden.

Die Reaktion verläuft also praktisch ausschließlich unter Wasserstoffentwicklung, am Schlusse findet sich die unangegriffene quartäre Base in der Lösung.

Sind aber gelockerte $C-N$ -Bindungen im Komplex vorhanden, so kann Verbindung des Elektrons mit dem in minimalem Maße sich vorfindenden Jon R_1^\bullet eintreten. $\text{R}_1 - \ominus$ wird bei großer Verbindungstendenz mit $\text{H}_1 - \ominus$ (das durch die Reaktion des Na mit Wasser ständig entsteht) sich mit diesem vereinigen unter

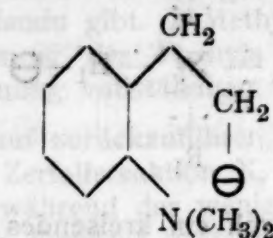
Bildung von $\text{R}_1 \div \text{H}_1$. Ist diese Verbindungstendenz eine ganz besonders ausgeprägte, so können auch Zerfallsrichtungen zum Vorschein kommen, die beim thermischen Zerfall kaum angedeutet sind. So bei der Reduktion des N -Methyltetrahydrochinolinchlormethylates zu ω -Phenylpropyldimethylamin.

Nur bei γ -ständigem Phenyl tritt wegen geringer Verbindungstendenz mit Wasserstoff eine andere Art der Stabilisierung des Radikals $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \ominus$ ein. Es wird H unter Bildung des Olefins $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$ abgespalten. Im Fall

¹ Z. B. H_2O im undissoziierten Anteil des NH_4OH .

² Ersetzt man in dieser Überlegung das kreisende Elektron, das nicht in die Koordinationssphäre des N und des C eindringen kann, durch das Hydroxylion, so liegt vielleicht in dieser »Zwangsisionisierung« die Erklärung für den enormen Unterschied in der wahren Dissoziationskonstante der quartären und der tertiären Amine. Vgl. diesbezüglich T. S. Moore und Th. Winmill (Soc., 101, 1635; C. 1912, II, 2045), die durch Ermittlung der Hydrationskonstante die wahre Dissoziation einiger primärer, sekundärer und tertiärer Amine bestimmt haben, welche viel kleiner ist, als im allgemeinen angenommen wird.

des *N*-Methylhydroindolmethylchlorids wird das Eintreten des Zerfalls in XIII im wesentlichen nicht reversibel geartet sein und daher in der teilweisen Spaltung zum *o*-Vinyl- (nach Braun *o*-Aethyl-) dimethylanilin zum Ausdruck kommen (im Gegensatz zum oben besprochenen Verlauf der Spaltung nach Hofmann).



XIII.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß das Eintreten der Spaltung quartärer Chloride mit Natriumamalgam schon bei geringer OH'-Konzentration auf katalytische Wirkung des Hg zurückzuführen ist, wurde mit Herrn Dr. Georg Watzinger diese Frage experimentell geprüft, indem 7 g Kairolinjodmethylat nach Überführung ins Chloromethylat mit 4 Äquivalenten NaOH in 50 cm³ wässriger Lösung 8 Stunden lang am Wasserbad erwärmt wurden, und zwar zur Hälfte unter Zusatz von metallischem, zur Hälfte unter Zugabe von 1 g feinstverteiltem Quecksilber (erhalten durch Reduktion von HgCl₂ mit H₂O₂ in alkalischer Lösung). Hierbei fanden wir nur minimale Bildung von Kairolin, nicht größer wie bei einem Kontrollversuch ohne Hg-Zusatz.¹

Experimenteller Teil.

Die vollständige Methylierung des Morphins an beiden Hydroxylen und am Stickstoff wurde nach Pschorr² mittels Dimethylsulfat und wässriger Lauge in der Kälte durchgeführt. Nur ein kleiner Teil des gebildeten quartären Salzes wurde mit JK als Jodid gefällt, um es zu identifizieren und der Analyse zu unterwerfen:

0.2045 g Substanz bei 110° getr. gaben bei der Methoxylbestimmung 0.2072 g AgJ.

Gef. 13.95%,

ber. für C₂₀H₂₆O₃NJ 13.63% OCH₃.

$[\alpha]_D^{16} = -109.7^\circ$ in H₂O ($\alpha = -1.087^\circ$, $c = 0.992$, $l = 1$ dm).

Pschorr fand $[\alpha]_D = -107.2^\circ$.

Die Hauptmenge der Reaktionsflüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisiert, mit konzentrierter HgCl₂-Lösung im Überschuß versetzt und einen Tag lang sich selbst überlassen, da das frisch

¹ Vgl. Braun, B., 49, 505 (1916), der denselben Versuch ohne Hg-Zusatz ebenfalls mit negativem Erfolg durchgeführt hat.

² B., 44, 2635 (1911).

gefällte Quecksilberdoppelsalz relativ leicht löslich ist. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt und mit verdünnter Sublimatlösung bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion nachgewaschen. Das lufttrockene, grauweiße Doppelsalz wurde zerrieben, in Wasser suspendiert und durch Einleiten von H_2S zersetzt. Nach dem Filtrieren von HgS werden das salzsaure Filtrat, welches das Methincodeinmethylchlorid enthält, und die gesammelten Waschwässer am Wasserbad weitgehend eingengt, und zwar auf etwa 75 cm^3 für 0.05 Grammäquivalente (18 g), mit NaOH eben alkalisch gemacht und mit Natriumamalgam zersetzt. Die Operation dauert bei Anwendung von zirka 200 g 5prozentigem Na-Amalgam 4 bis 5 Stunden. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkel und scheidet sich an der Oberfläche das Reaktionsprodukt als Öl ab. Dabei tritt Amingeruch auf, ein Zeichen, daß die Reaktion zum Teil weitergeht unter Bildung stickstofffreier Körper. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Öl isoliert, gut mit Wasser gewaschen, die alkalische Mutterlauge mit der gleichen Menge Äther ausgeschüttelt, in demselben Äther das isolierte Reaktionsprodukt zur Lösung gebracht und durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure die Methinbase von den stickstofffreien Anteilen getrennt. Letztere hinterblieben nach dem Verjagen des Äthers in kleiner Menge als braunes Öl. Die wässrige salzsaure Lösung wurde mit NH_3 alkalisch gemacht und die ausfallende Methinbase sofort in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther verjagt; es blieb ein Sirup zurück, der bald durchkrystallisierte und zur Weglösung von klebrigen Verunreinigungen mit wenig reinem Äther übergossen wurde. Nach kurzem Umschwenken wurde abgegossen und einmal mit wenig frischem Äther nachgespült. Es hinterblieb reine krystallisierte Methinbase vom Schmelzpunkt 91 bis 92° korr. Die Ausbeute betrug 60% der Theorie.

Zur Erreichung einer schönen Krystallisation wurde einmal die noch nicht durch die Ätherbehandlung von den Verunreinigungen befreite Substanz in einer Krystallisierschale in Alkohol gelöst, die Schale aufs Eis gestellt und über die Lösung Wasserdampf geleitet. Mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols schieden sich daraus schöne weiße, diamantglänzende Krystalle vom selben Schmelzpunkt aus, doch war die Methode verlustreich und wurde verlassen, um so mehr, da auch reine Methinbase bei längerem Erhitzen mit Alkohol eine geringe Veränderung zu erleiden scheint. Die nach dem Abdunsten des Alkohols zurückgewonnene Substanz war klebrig geworden und zeigte unschärferen Schmelzpunkt. Auch tritt dann an einer kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen eine Entmischungserscheinung auf, welche die reine Substanz nicht zeigt und von dem Produkt einer beginnenden Zersetzung geliefert werden dürfte.

Die Methinbase erwies sich als identisch mit der von Pschorr (l. c.) aus demselben Ausgangsmaterial durch Hofmann'schen Abbau

dargestellten α -Dimethylmorphimethin, das zum Vergleich nach seiner Vorschrift hergestellt und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Wasserzusatz gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 90 bis 91° korr., während Pschorr 94° angibt. Der Mischschmelzpunkt mit unserer nach dem Emde-Verfahren gewonnenen Methinbase zeigte keine Depression: er lag bei 90 bis 91·5°.

3·610 mg unserer Methinbase, im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, gaben bei 20° und 743 mm Hg 0·138 cm³ N (Dr. Rollett).

Gef. 4·35%,

ber. für C₂₀H₂₃O₃N 4·28% N.

Die Bestimmung des Drehvermögens unserer Substanz ergab:

$[\alpha]_D^{17} = -254\cdot2^\circ$ in Methylalkohol ($\alpha = -1\cdot23^\circ$, $c = 0\cdot484$, $l = 1$ dm).

$[\alpha]_D^{18} = -291\cdot2$ in 92prozentigem Aethylalkohol ($\alpha = -1\cdot42^\circ$, $c = 0\cdot4876$).

Pschorr gibt für seine Substanz im Methylalkohol $[\alpha]_D = -251\cdot9^\circ$ an.

Beide Substanzen gaben die gleiche charakteristische Farbenreaktion mit konzentrierter H₂SO₄, welche jener der Methylmorphimethine ähnelt und von Pschorr nicht beschrieben ist: Eine Spur Substanz auf ein Uhrglas gebracht und mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, färbt dieselbe gelbbraun, nach wenigen Sekunden rotbraun. Nach einiger Zeit geht die Farbe in Rot über und vom Rand des Tropfens treten blaue Schlieren auf. Bei längerem Stehen oder rasch durch Zusatz von einem Tropfen Wasser (Wärmewirkung) geht die Färbung über Lila in ein schönes Blau über, das bei stärkerem Verdünnen mit Wasser verschwindet, um bei abermaligem Schwefelsäurezusatz wiederzukehren. (Das Dihydromethylmorphimethin löst sich in konzentrierter H₂SO₄ mit brauner Farbe, ohne den charakteristischen Übergang in Blau zu zeigen. E. Vongerichten, l. c.) Auch das Jodmethylat gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure die blaue Farbenreaktion. Sogar am ungereinigten stickstofffreien Produkt, das daraus durch Hofmann'schen Abbau genommen wurde, war sie in ähnlicher Weise zu beobachten.

Zur Vornahme des reduzierenden Abbaues in der zweiten Stufe wurde unser Dimethylmorphimethin in das Jodmethylat übergeführt. Die Base wurde in etwa der achtfachen Menge Methylalkohol gelöst und unter Rückflußkühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl zum Sieden erhitzt. Nach etwa 20 Minuten ist die ganze Masse ein Krystallbrei und die Reaktion quantitativ vor sich gegangen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wird die Substanz, die mit dem von Pschorr beschriebenen Jodmethylat identisch ist, in glänzenden Nadeln erhalten.

Das α -Dimethylmorphimethinmethyljodid gab folgende Analysendaten:

1. 4·197 mg Substanz bei 120° getrocknet gaben 8·185 mg CO₂ und 2·330 mg H₂O (Dr. Rollett).
2. 9·282 mg Substanz gaben bei 734 mm Hg und 22° 0·252 cm³ N (Dr. Wintersteiner).
3. 7·940 mg Substanz gaben bei demselben Druck und 23° 0·216 cm³ N (Dr. Wintersteiner).
4. 0·3082 g Substanz gaben durch Ausfällung des J mit AgNO₃ aus der wässerigen Lösung 0·1529 g AgJ.
5. 0·2444 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2330 g AgJ, bei der Methylimidbestimmung 0·3233 g, bei der Wiederholung 0·0448 g, beziehungsweise 0·0086 g, insgesamt 0·3767 g AgJ.

Gef. 1. 53·200% C, 6·210% H; 2. 3·030% N; 3. 3·030% N; 4. 26·930% J, 5. 6·100% CH₃ an O, 9·860% CH₃ an N;
 ber. für C₂₁H₂₈O₃NJ 53·710% C, 6·010% H, 2·990% N, 27·050% J, 6·440% CH₃ an O und 9·660% CH₃ an N.

$[\alpha]_D^{17} = -150^\circ$ in Wasser ($\alpha = -0.74^\circ$, $c = 0.493$, $l = 1$ dm).

$[\alpha]_D^{19} = -196.3$ in Äthylalkohol + Wasser $D_{19} = 0.9315$ ($\alpha = -2.01^\circ$, $c = 1.0236$).

Pschorr gibt für sein Jodmethylat in Wasser $[\alpha]_D^{23} = -134.4^\circ$ an.

7·5 g Jodmethylat wurden mit AgCl ins Chlormethylat umgewandelt und die wässerige Lösung desselben auf 30 cm³ eingengt. Die Reaktion, die mit 80 g 5prozentigem Natriumamalgam durchgeführt wurde, verlief unter mäßiger Trimethylaminentwicklung. Die braungefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Schicht mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei vorübergehend eine starke Trübung vom Chlorhydrat der unzersetzten Base herrührend entstand, und erschöpfend ausgeschüttelt. Die braungefärbte, blau fluoreszierende ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben zirka 0·1 g einer braunen amorphen Substanz. Damit war der Beweis erbracht, daß der reduzierende Abbau des α -Dimethylmorphimethinmethylchlorids nur spurenweise vor sich geht.

Diese Arbeit wurde durch die Unterstützung eines in Holland weilenden Landsmannes, der ungenannt bleiben will, gefördert und es sei ihm auch an dieser Stelle hierfür der wärmste Dank ausgesprochen.

Per. lin. C₁₇H₂₈O₂N₂S · 2H₂O; *m.p.* 60–61°C; *d*₄²⁰ 1.090; *n*_D²⁰ 1.440.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXVII. Mitteilung

Die Systeme von *p*-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen

Von

Robert Kremann, Sepp Sutter, Franz Sitte, Hubert Strzelba
und Aladar Dobotzky

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 30 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß im *p*-Chinon zwei freie Valenzzentren vorliegen, die im landläufigen Sinne auf Wirkung von Nebenvalenzen zurückgeführt werden, die das Chinon befähigen, 2 Moleküle von Stoffen, die ihrerseits über je ein freies Valenzzentrum verfügen, aufzunehmen. Die entstandenen Verbindungen bezeichnet man generell als Chinhydrone.

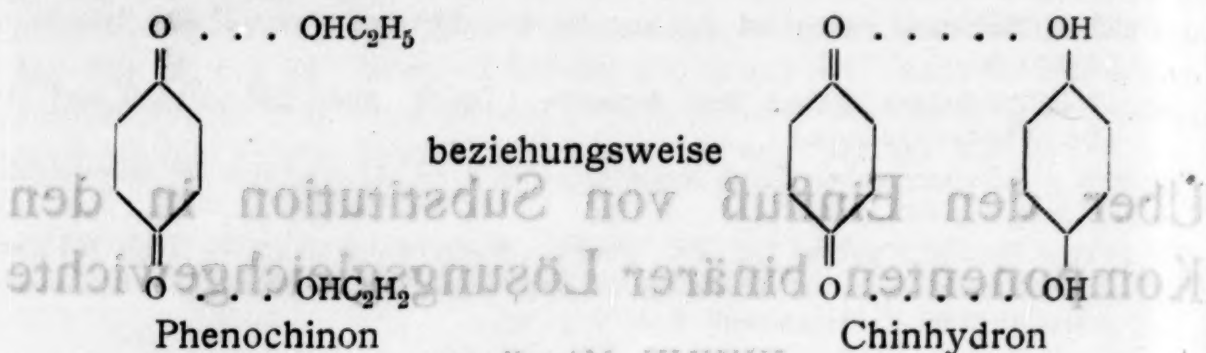
Die bekanntesten sind das Phenochinon und das Anilinochinon, in dem auf 1 Mol Chinon je 2 Mole Phenol, beziehungsweise Anilin kommen sowie das eigentliche »Chinhydrone«, die Verbindung 1 Hydrochinon mit 1 Chinon.

Während man übereinstimmend als Träger der Verbindungsfähigkeit, den Sitz der freien Valenzzentren die beiden O-Atome des Chinons ansieht, sind über die Stelle der Bindungsfähigkeit im Molekül der jeweiligen zweiten Komponente verschiedene Ansichten geäußert worden.

Abgesehen von den älteren Versuchen, die Bindungsverhältnisse in den Chinhydronen durch Hauptvalenzen zu erklären, haben Willstätter und Piccard¹ angenommen, daß in den Oxybenzolen

¹ Ber., 41, 1462, 1908.

die OH-Gruppen wirksam sind und die Chinhydrone etwa folgendermaßen formuliert:



Nachdem nun neuerdings Haak und Pfeiffer¹ chinhydroneartige Verbindungen von Chinon und Kohlenwasserstoffen hergestellt haben, kann man, wie Henrich² ausführt, in Anwendung der Werner'schen Koordinationslehre sagen, daß bei Bildung der Chinhydrone sich eine Nebenvalenz vom Carboxylsauerstoff des Chinons mit einer Nebenvalenz von ungesättigtem Kohlenstoff des benzoiden Restes sättigt.

Daß sich Chinonsauerstoff koordinativ einwertig verhält, ist nicht auffällig, wohl aber ist in dieser Erklärung die koordinative Einwertigkeit des Benzolrestes verwunderlich.

Im Sinne dieser Erklärung werden sich im Phenochinon und Anilinchinon die beiden Carbonylsauerstoffe betätigen, im äquimolaren Chinhydrone jedoch nur der eine.

Mit den in den früheren Mitteilungen dieser Folge dargelegten Ansichten über die Bindungsverhältnisse von zwei mehr oder minder gesättigten Molekülarten ist die Annahme zweier freier Valenzzentren mit dem Sitze an den beiden Sauerstoffen des Chinons ganz im Einklang stehend.

Es ist darnach auch verständlich, daß je nach der Natur der zweiten Komponente sich bei der Valenzbetätigung nur eine oder beide Valenzzentren zu betätigen brauchen. Wir werden aber im folgenden sehen, daß bezüglich des Sitzes des wirksamen Valenzentrums der zweiten Komponente man weder die eine noch die andere der beiden obigen Annahmen verallgemeinern sollte. Die Sache verhält sich vielmehr folgendermaßen:

In den Phenolen, ebenso wie in den Aminen, dürfen wir zwei Arten von freien Valenzzentren annehmen: die an den OH-, beziehungsweise NH₂-Gruppen und solche des benzoiden Restes. Je nach der Konstitution des betreffenden Phenols und Amins (d. h. je nach Zahl und Art der substituierten Gruppen) einerseits, aber auch je nach der Art der zweiten Komponente, die mit diesen Stoffen in Verbindungen kombiniert wird, wird eine oder die andere Art

¹ Liebigs Ann., 404, 5, 1914.

² Theorien der org. Chemie, 4. Aufl., 417. Bemerkte sei, daß vorliegende Arbeit vor dem Erscheinen des ausgezeichneten Buches von P. Pfeiffer: »Organische Molekülverbindungen«, Enke, Stuttgart 1922, in Druck gelegt worden war.

der Valenzzentren wirksam sein und je nach diesen obigen Bedingungen werden von beiden oder von einer oder der anderen Art von Valenzzentren sich nur eine oder mehrere betätigen können. Denn die Intensität der Valenzkraftfelder vorbesprochener Art ist keine unveränderliche Größe, sondern variiert mit der Konstitution der einzelnen Komponente an und für sich, aber auch beim Verbindungsvorgang mit der zweiten Komponente.

Um ein bekanntes Beispiel heranzuziehen. Antipyrin gibt mit Phenol eine äquimolekulare Verbindung. Hier ist also im Phenol das Valenzzentrum der OH-Gruppe (oder wenn man will — was aber unwahrscheinlich erscheint — der benzoide Rest) wirksam.

Im Salol ist gleichfalls eine äquimolekulare Verbindung gegeben. Hier dürfen wir annehmen, daß nicht das Valenzkraftfeld auf der OH-Gruppe wirksam ist, verschwunden kann es ja nicht sein, sondern das intensivere Kraftfeld der COOH-Gruppe, indem auch Benzoesäure mit Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung liefert. Das heißt also, von mehreren Valenzkraftfeldern wird bei der Verbindungstätigkeit das an Intensität stärkste wirksam sein, wobei eine Schwächung eines zweiten, benachbarten ganz gut denkbar ist. Letzteres wird dann gleichfalls noch wirken, wenn eben seine Intensität noch groß genug bleibt, den Schwellenwert der Affinität zu bewirken, der zur Bindung unter Bildung einer Verbindung im festen Zustande nötig ist.

Es erschien uns daher von einigem Interesse, systematisch auch die Verbindungsfähigkeit des *p*-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen zu untersuchen, die Zahl und die Zusammensetzung der Verbindungen des *p*-Chinons mit den verschiedenen Derivaten des Phenols, Aminen und Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen festzustellen.

Bei Behandlung dieser Frage auf präparativem Wege untersucht man, ob aus einem Gemisch der beiden Komponenten in einem dritten Stoff, deren »Lösungsmittel« eine Verbindung oder eine der beiden Komponenten zur Abscheidung gelangt. Diese Methode, bei der man also in einem ternären System arbeitet, kann über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung deshalb nicht einwandfrei entscheiden, weil im besonderen bei Verbindungen größerer Dissoziationsgrade es von der Wahl der Konzentrations- und Temperaturgebiete abhängt, welche Molekülart, eine der beiden Komponenten oder die Verbindung, zur primären Abscheidung gelangt. Sicherer ist hier die Aufnahme der binären Zustandsdiagramme der beiden in Betracht kommenden Komponenten, wie sie in den früheren Mitteilungen von R. Kremann mit zahlreichen Mitarbeitern zur Feststellung der Frage der maximalen Zahl der Verbindungen zweier Stoffe im festen Zustande und deren Zusammensetzung bei zahlreichen binären Stoffepaaren durchgeführt wurde.

Der Schluß aus dem Zustandsdiagramm auf die Existenz oder Nichtexistenz zweier Stoffe muß, strenge betrachtet, noch eine Ein-

schränkung dahin erfahren, daß man die Frage offen läßt, ob die wahren Gleichgewichte bei der Aufnahme des Zustandsdiagrammes erreicht wurden, oder die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die beiden Komponenten unter Bildung der Verbindung reagieren, unter den Bedingungen der Aufnahme des Zustandsdiagrammes nur so gering ist, daß sie nicht in das Bereich des Meßbaren fällt.

In der Regel erfolgt die Bildung von Anlagerungsverbindungen bei der Schmelztemperatur zweier organischer Komponenten so rasch, daß die nach dem Zusammenschmelzen der Komponenten beobachteten Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig, auch nach längerem Erwärmen der Schmelze keine weitere Änderung erfahren. Hat man aus dem Zustandsdiagramm die Nichtexistenz einer Verbindung erschlossen, so kann man aus der gleichen Beobachtungsfolge auf deren tatsächliche Nichtexistenz schließen, oder annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der Verbindungen nicht ins Gebiet des Meßbaren fällt. Der Fall, daß die Bildung einer Verbindung aus dem Schmelzfluß mit meßbarer Geschwindigkeit von statten geht, die ermittelten Temperaturen der primären Krystallisation also verschieden sind, je nach der Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze, wurde früher im allgemeinen selten beobachtet.

Die Verschiedenheit der Zeitdauer und der Temperatur der Erhitzung, wie sie bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme nach der fast immer angewandten Methode der Serienversuche ganz naturgemäß ist, macht natürlich insolange nichts aus, als auch bei geringster Zeitdauer und niedriger Temperatur der Erhitzung der Schmelze bereits der wahre Gleichgewichtszustand eintritt. Ist dies jedoch nicht der Fall, kommt man natürlich mit Serienversuchen bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme zu keinem übersichtlichen Resultat, und bei Einzelversuchen auch nur dann, wenn man bezüglich Zeitdauer und Erhitzungstemperatur jeder, für jede Mischung neu eingewogenen Schmelze, vergleichbare Bedingungen einhält.

Die Außerachtlassung dieser nach unseren bisherigen Erfahrungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Anlagerungsverbindungen organischer Komponenten scheinbar ganz unnötigen Vorsichtsmaßregel war die Ursache, daß es uns in Jahre lang währenden Versuchen zunächst überhaupt nicht gelang, die binären Zustandsdiagramme der Chinone mit Phenolen und Aminen, weder durch Einzelversuche, geschweige denn durch Serienversuche aufzunehmen.

Dazu kam noch als weitere störende Ursache der Eintritt sekundärer, der Anlagerung folgender Reaktionen, welche infolge starker Verfärbung und Verschmierung der Schmelzen die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen, weder nach der Methode des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, noch durch Aufnahme von Zeitabkühlungskurven möglich machten.

Bevor die ersterwähnte Ursache des Mißlingens der Aufnahme der binären Zustandsdiagramme mit Chinon als der einen Komponente erkannt wurde, wurde zunächst vor allem zur Vermeidung der zweiterwähnten Ursache versucht, die Temperatur der primären Erstarrung wechselnder Mischungen von Chinon und der zweiten Komponente, deren Verbindungsfähigkeit mit Chinon eben untersucht werden sollte, unter Zugabe konstanter Mengen eines Stoffes, der weder mit Phenolen, noch mit Chinon selbst Verbindungen im festen Zustande liefert, zu bestimmen. Als ein geeigneter Stoff erwies sich hiezu das Nitrobenzol, wie gleich vorweg genommen werden soll. Man erreicht hier durch Verdünnung des binären Systems eine Herabminderung der Temperaturen der primären Krystallisation und damit eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit der oben erwähnten störenden sekundären Reaktionen. Unbewußt kamen wir aber zu eher vergleichbaren Bedingungen in Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze, weil im verdünnten ternären System die Temperatur der primären Krystallisation auf diese beiden Faktoren in weniger empfindlicher Weise anspricht.

Es gelang uns auf diesem Wege bei einzelnen Chinonsystemen übersichtliche, auf die Verbindungsfähigkeit der beiden Stoffe Schlüsse gestattende Resultate zu erhalten.

Die Mißerfolge in anderen Fällen, auch in mit Nitrobenzol verdünnten Systemen, führten dann zur Erkenntnis der Wahl vergleichbarer Bedingungen von Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung.

Es wurde hiebei die Beobachtung gemacht, daß, wie wir noch an den Einzelbeispielen im weiteren sehen werden, die Schmelzlinien der allenfalls auftretenden Verbindungen mit steigender Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze immer höheren Temperaturen entsprechen, d. h. also, die Verbindungen bilden sich in der Schmelze zeitlich langsam. Ja, im Falle Toluidin—Chinon gelang es bei sehr vorsichtigem Arbeiten, die Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich im Eutektikum schneiden, zu realisieren, während mit stufenweise steigender Zeitdauer und Erhitzungstemperatur der Schmelze, eine Reihe von Schmelzlinien einer äquimolekularen Verbindung der Komponenten realisiert wurden, die jeweils höheren Temperaturen, also geringeren Dissoziationsgraden dieser Verbindung entsprachen.

Aber auch die stufenweise Bildung von Chinhydrone konnte beobachtet werden, und zwar im besonderen bei den Chinhydrone der Naphtole. Sofort nach dem vorsichtigen Aufschmelzen deutet der Verlauf der Schmelzlinie auf die Existenz einer äquimolekularen Verbindung. Nach längerer Dauer der Erhitzung der Schmelze wird eine Schmelzlinie realisiert, die einer Verbindung von

2 Chinon—1 Naphtol

entspricht, d. h. es erfolgt zeitlich zunächst mit größerer Geschwindigkeit die Anlagerung von 1 Mol Chinon an 1 Mol Naphtol, und mit

geringerer Geschwindigkeit die von einem weiteren Mol Chinon an den äquimolekularen Komplex.

Nachdem also diese zeitliche Veränderung des Verlaufes der Schmelzlinien erkannt war, konnten wir auf Grund der gewonnenen Erfahrungen darangehen, wieder die Versuche der Aufnahme der binären Zustandsdiagramme aufzunehmen, was uns meist durch Einzelversuche und strenger Einhaltung vergleichbarer Bedingungen und Wahl geringer Substanzmengen bei den Einzelversuchen,¹ in einzelnen Fällen, und zwar bei Systemen von Chinon und Kohlenwasserstoffen, auch mittels Serienversuchen gelang.

Bevor wir an die Besprechung der gewonnenen Versuchsergebnisse vom valenzchemischen Standpunkt eingehen, sei noch kurz der theoretischen Grundlagen bezüglich der Verwendung der Versuche mit Nitrobenzolzusatz zum Schluß auf die allfällige Existenz von Verbindungen gedacht.

Bei Zusatz von Nitrobenzol zu binären Mischungen von Chinon mit einer zweiten Komponente befinden wir uns also in



Fig. 1.

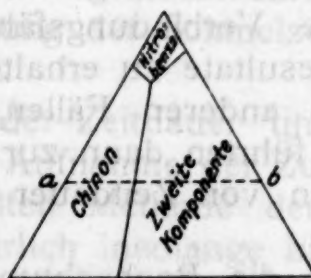


Fig. 2.

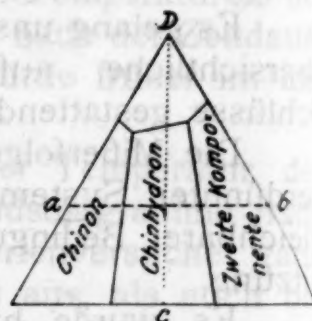


Fig. 3.

ternären Systemen, die man zwecks Übersichtlichkeit zur Erforschung der binären Systeme von Chinon mit einer zweiten Komponente derart wählt, daß man ein »quasibinäres System« erhält.

Zu diesem Zwecke untersucht man jeweils solche Mischungen, in denen das Verhältnis von Chinon—zweite Komponente von 100 bis 0 wechselt, das Verhältnis dieser binären Gemische zum dritten Stoff, Nitrobenzol, aber konstant ist. Man erhält so Vertikalschnitte durch das ternäre Tx -Raummodell, die parallel sind zur binären Tx -Fläche des Systems Chinon—zweite Komponente, die als quasibinäres System in der Ebene darstellbar sind.

Ihre Projektion in die Horizontalebene des Gibbs'schen Konzentrationsdreiecks entspricht also der Seitenparallelen ab (in Fig. 1).

Im T, x -Diagramm eines solchen quasibinären Systems, dessen geometrischer Ort durch ab dargestellt erscheint, erhält man Schnittlinien mit den Schmelzflächen des ternären Systems, die ins solange das ternäre Eutektikum mit Nitrobenzol nicht überschritten ist, symbath gehen den Schmelzlinien der binären Systeme Chinon—

¹ Was sich bereits bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme der Dioxynaphtole mit Aminen bewährt hatte.

zweite Komponente; d. h. liegt in diesem ein einfaches Eutektikum vor, so wird auch das T, x -Diagramm des quasibinären Systems mit Nitrophenol sich aus zwei Schmelzlinien zusammensetzen, von Chinon, beziehungsweise der zweiten Komponente, indem die gestrichelte Gerade ab , wie Fig. 2 es zeigt, die beiden Existenzfelder von Chinon und der zweiten Komponente durchschneidet.

Bilden hingegen die beiden Stoffe eine homogen schmelzende, beziehungsweise durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichnete Verbindung, so wird ein dritter Ast im quasibinären System vorliegen, der der Abscheidung der Verbindung entspricht, indem die Gerade ab außer dem Existenzgebiet der beiden Komponenten, Chinon und der zweiten reinen Komponente, das der Verbindung durchschneidet (vgl. Fig. 3). Hierbei wird, wenn im binären System eine homogen schmelzende Verbindung vorliegt, auch im quasibinären System ein Maximum der Schmelzlinie der Verbindung vorliegen, bei einer solchen Schmelze, die die beiden Komponenten in dem Verhältnis enthält, wie sie der Verbindung beider Komponenten entspricht. Dies entspricht dem Gesetze der unüberschreitbaren Linien im ternären System und wird verständlich, wenn wir überlegen, daß die punktierte Gerade CD in Fig. 3 dem geometrischen Ort aller binären Mischungen entspricht, in denen das Verhältnis der Komponenten, die die Verbindung bilden, das der Zusammensetzung der Verbindung ist.

Bei ternären Mischungen, die dem Schnittpunkt dieser Geraden mit sämtlichen Seitenparallelen ab entsprechen, also das Verhältnis der Stoffe zeigen, wie es der Verbindung entspricht, liegt gegenüber allen übrigen ternären Mischungen des quasibinären Systems der Geraden ab ein Minimum schmelzpunktniedrigender Fremdstoffe auf die Menge der sich abscheidenden Verbindung vor, es wird also jeweils diese Mischung auch im quasibinären System ein Schmelzpunktmaximum aufweisen.

Dies trifft natürlich strenge nur dann zu, wenn wir die Mengenverhältnisse in Molbrüchen ausdrücken. Drücken wir dieselben aber, wie in vorliegender Arbeit, in Gewichtsbrüchen aus, weicht je nach dem Unterschiede der Molekulargewichte der Komponenten, die die Verbindung liefern, der betrachtete Schnitt durch das T, x -Raummodell mehr oder minder ab von der parallelen Lage zur Seitenfläche der Komponenten, die die Verbindung geben. Die Projektion in dem Gibbs'schen Konzentrationsdreieck verläuft dann etwa wie ab_2 oder ab_1 , in Fig. 1.

Dies hat zur Folge, daß das Maximum im quasibinären System sich entsprechend dem Unterschied der Molekulargewichte beider Komponenten etwas verschieben kann gegenüber der Zusammensetzung der Verbindung, und zwar nach der Seite der chinonreichen Mischungen, wenn das Molekulargewicht der zweiten Komponente größer ist als das des Chinons, im umgekehrten Falle nach der Seite der an der zweiten Komponente reicheren Mischungen.

Doch macht dieser Unterschied bei Betrachtung des ternären Systems nach Gewichts- oder Molbrüchen bei den behandelten Fällen eine nur ganz geringe Verschiebung aus, die immerhin mit genügender Sicherheit gestattet, die Zusammensetzung der in Betracht kommenden Verbindungen aus dem Maxima der quasibinären Systeme zu ermitteln.

Zur Sicherheit haben wir übrigens durch Krystallisationsversuche die primär sich abscheidenden Krystalle der sich aus den geschilderten quasibinären T, x -Diagrammen erschlossenen Verbindungen bei ihrer primären Krystallisationstemperatur gewonnen und jodometrisch auf ihren Chinongehalt analysiert. Es kamen hierzu jeweils Schmelzen zur Verwendung, bei denen auf 1 g binärer Mischung von Chinon mit der zweiten Komponente 1 cm³ Nitrobenzol zugesetzt wurde. Etwa 1 g der ternären Schmelze wurden in einer in einem Krystallisationsapparat etwa der beistehenden Form (Fig. 4) befindlichen Eprouvette langsam abgekühlt, bis sich eine im Verhältnis zur Gesamtschmelze geringe Menge der Krystalle ausgeschieden hatte, dann nach Zertrümmerung der Eprouvette die Krystalle abgesaugt, mit etwas Nitrobenzol abgedeckt und rasch auf Tonscherben und Filtrierpapier getrocknet. Sodann wurde eine bestimmte Menge der abgeschiedenen Krystalle mit einer angesäuerten Jodkaliumlösung zusammengebracht und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 1 Mol Chinon entspricht 2 Atomen Jod.

Man darf also sagen, daß die Zahl und Zusammensetzung der aus quasibinären Systemen erschlossenen Verbindungen auch zutreffen wird im binären System.

Bezüglich der Vollständigkeit des Bildes der Verbindungsfähigkeit zweier derart untersuchter Stoffe müssen wir jedoch die Möglichkeit im Auge behalten, daß eine binäre Verbindung, die im binären System zur Abscheidung kommt, im quasibinären System aber nicht mehr zum Ausdruck kommen braucht. Dies tritt dann ein, wenn die betreffende Verbindung im ternären System einen Umwandlungspunkt aufweist, wie dies z. B. bei einigen Raceverbindungen ja eine bekannte Tatsache ist.

Die Projektion des T, x -Raummodells gibt für diesen Fall beispielsweise die Fig. 5 wieder.

Entspricht das quasibinäre System relativ geringen Mengen des dritten Stoffes konstanten Gehaltes, etwa also $a_2 b_2$, entsprechend, wird die Schmelzfläche der Verbindung von diesem System geschnitten und es kommt im quasibinären System die Verbindung zum Ausdruck. Bei höheren Gehalten des dritten Stoffes nach Überschreitung des Umwandlungspunktes u , also etwa im quasibinären System $a_1 b_1$, wird die Schmelzfläche der Verbindung nicht mehr geschnitten, sondern die der beiden Komponenten, und das quasibinäre System zeigt zwei sich in einem Punkt schneidende Schmelzlinien, als ob die beiden Stoffe keine Verbindung gäben.

Einwandfrei kann man also die Existenz sämtlicher Verbindungen beider Stoffe aus dem quasibinären System nur dann fest-

stellen, wenn man im ternären System sich nicht zu weit vom binären System entfernt, d. h. im Grenzfall eben bei Aufnahme des binären Systems.

Bei den anfänglichen Versuchen im quasibinären System hatte sich zunächst ein konstanter Nitrobenzolgehalt von 1 cm^3 auf 1 g binärer Mischung von Chinon mit der zweiten Komponente, im allgemeinen als günstig und ausreichend nach Versuchen mit allmählich steigendem Nitrobenzolgehalt ergeben.

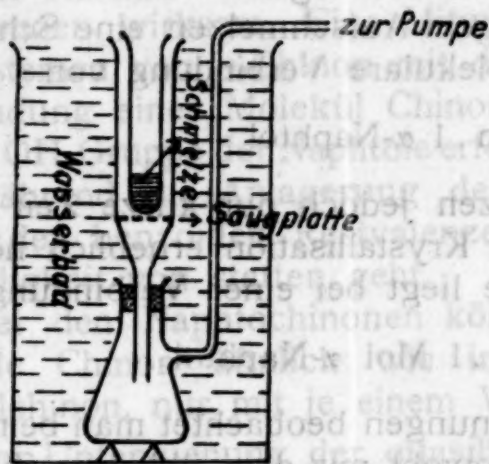


Fig. 4.

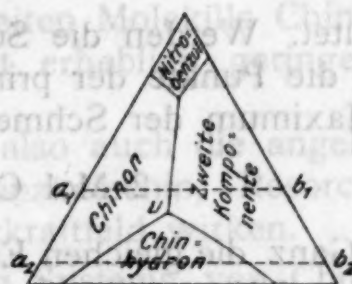


Fig. 5.

Es wurden aber auch in Hinkunft derartig definierte quasibinäre Systeme untersucht und mit dem Nitrobenzolgehalt nicht weiter herabgegangen, als wir die Erfahrungen über die Möglichkeit der Aufnahme der reinen binären Systeme gewonnen hatten, da wir aus beiden Systemen, dem binären und dem quasibinären mit 1 cm^3 Nitrobenzol, in allen untersuchten Fällen zum gleichen Ergebnis bezüglich der Zahl und Zusammensetzung allfällig vorliegender Verbindungen kamen.

Bezüglich der in vorliegender Arbeit untersuchten Systeme kommen je nach dem Charakter der zweiten Komponente drei Gruppen in Betracht:

Die Systeme von Chinon mit

1. Phenolen,
2. Aminen,
3. Kohlenwasserstoffen.

1. In den Systemen mit Phenolen wurden aus dem Verlauf von quasibinären T, x -Schnitten die Existenz der folgenden Verbindungen¹ festgestellt:

- 1 Chinon—2 Phenol,
- 1 Chinon—1 Hydrochinon,
- 2 Chinon—1 Brenzkatechin,
- 2 Chinon—1 Resorcin,
- 3 Chinon—1 Pyrogallol.

¹ Über den Vergleich mit andersartig zusammengesetzten auf präparativem Wege gewonnenen Chinhydrone, siehe fallweise im experimentellen Teil.

Das binäre System Hydrochinon—Chinon konnte bei einiger Vorsicht auch ohne Nitrobenzolzusatz untersucht werden und ergab sich gleichfalls ausschließlich die Existenz der äquimolekularen Verbindung.

Das System α -Naphthol—Chinon konnte anfänglich überhaupt nur mit Zusatz von 2 cm³ Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung Chinon—Naphthol untersucht werden, da bei einem geringeren Nitrobenzolgehalt eine zu starke Verschmierung der Schmelze eintrat. Es ließ sich hier bei sehr vorsichtigem Aufschmelzen eine Schmelzlinie realisieren, die auf eine äquimolekulare Verbindung von

1 Chinon . 1 α -Naphthol

hindeutet. Werden die Schmelzen jedoch nur kurze Zeit erwärmt liegen die Punkte der primären Krystallisation erheblich höher und das Maximum der Schmelzlinie liegt bei einer Verbindung von

2 Mol Chinon . 1 Mol α -Naphthol.

Ganz die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim System Chinon— β -Naphthol, das sich sowohl mit dem üblichen Zusatz von 1 cm³ Nitrobenzol, als auch ohne Nitrobenzol untersuchen ließ. Sowohl im reinen binären System Chinon—Naphthol als im quasi-binären System mit 1 cm³ Nitrobenzol beobachteten wir beim vorsichtigen Aufschmelzen der Komponenten einen auf eine äquimolekulare Verbindung deutenden Ast des Schmelzdiagrammes, der sich nach höheren Temperaturen und chinonreichen Schmelzen verschiebt, wenn die Schmelzen vor der Bestimmung der primären Krystallisation eine Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt werden, so daß das Maximum des T, x -Diagrammes nunmehr auf eine Verbindung

1 β -Naphthol—2 Chinon

deutet. Wir haben es hier also mit einer zeitlich stufenweise verlaufenden Bildung der Verbindungen

1 Naphthol—2 Chinon

zu tun, indem sich primär rasch die äquimolekulare Verbindung bildet, an die sich dann mit etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit das zweite Molekül Chinon anlagert.

Fassen wir diese bisherigen Ergebnisse vom valenzchemischen Standpunkte zusammen, so dürfen wir im Hinblick auf die Symbasie der Zusammensetzung der Chinhydrone mit der Zahl der OH-Gruppen in der Phenolkomponente sagen, daß im allgemeinen die Bindung im Sinne Willstätter und Piccard's¹ durch die OH-Gruppe erfolgt und dort wo die OH-Gruppen in einem Molekül nahe beieinander liegen, aus sterischen Gründen diesen gegenüber

¹ L. c.

das Chinon sich gegebenenfalls auch nur mit einem Valenzkraftfeld betätigen kann; z. B. beim Brenzchinon, Resorcin- und Pyrogallochinon.

Dort, wo die OH-Gruppen räumlich weit genug entfernt sind, beim Chinhydron des Hydrochinon, im Grenzfall, wenn 2 Mol des einwertigen Phenols mit Chinon zusammentreten, betätigen sich unbedingt beide Valenzkraftfelder des Chinons.

Bei Anwesenheit der intensiveren Valenzkraftfelder der OH-Gruppen sind also wahrscheinlich diese und nicht die benzoiden Restvalenzen wirksam. Eine Mitwirkung dieser scheint bereits bei den Systemen von *p*-Chinon mit den beiden Naphtolen vorzuliegen. Die Bindung eines Molekül Chinon an das kräftigere Valenzkraftfeld der OH-Gruppe der Naphtole erfolgt mit momentaner Geschwindigkeit, während die Anlagerung des zweiten Moleküls Chinon, vermittels der benzoiden Restvalenzen mit erheblich geringerer Geschwindigkeit von statten geht.

Bei den Naphtochinonen können also auch die angelagerten Moleküle Chinon ähnlich wie im Brenzkatechin, Resorcin und Pyrogallchinon, nur mit je einem Valenzkraftfeld wirken.

Bei Untersuchung der quasibinären Systeme von Chinon mit den drei isomeren Nitrophenolen, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit einem konstanten Gehalt von 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung je zweier der obgenannten Stoffe, durch H. Strzelba, ergab sich, daß die Einführung einer Nitrogruppe in *m*- und *o*-Stellung, beziehungsweise von mehr Nitrogruppen in das Phenol, dessen Verbindungsfähigkeit Chinon gegenüber scheinbar vollkommen aufhebt, indem sich in den quasibinären Systemen bloß die Schmelzlinien der Komponenten, nicht aber solche einer Verbindung beider beobachten ließen.

Nur im System Chinon und *p*-Nitrophenol, wo nur eine die Verbindungsfähigkeit der OH-Gruppe Chinon gegenüber schwächende Nitrogruppe vorhanden ist und diese räumlich von ersterer am weitesten entfernt ist, bleibt die Intensität des Valenzkraftfeldes noch über dem Schwellenwert, der zur Bildung der Verbindung mit Chinon im festen Zustande nötig ist.

In diesem System liegt, wie Fig. 18 im besonderen es zeigt, außer den Löslichkeitskurven der Komponenten noch eine solche einer äquimolekularen Verbindung vor, die sich durch erhebliche Dissoziation im Schmelzfluß auszeichnet, was also auf eine relativ geringe Affinität der Komponenten hindeutet.

Interessant ist also, daß Chinon 2 Moleküle Phenol aufzunehmen vermag, vom *p*-Nitrophenol jedoch nur mehr 1 Molekül.

Das System Triphenylcarbinol—Chinon, das sich leicht sowohl mit als ohne Nitrobenzolzusatz untersuchen ließ, ergab keine Anhaltspunkte für die Existenz einer Verbindung, in dem hier nur einfache, in ihrer Lage mit steigendem Nitrobenzolgehalt nach der Seite der chinonreicheren Schmelzen sich verschiebende Eutektika beobachtet wurden, wie im besonderen Fig. 19 es zeigt.

2. Was die Systeme mit Aminen anlangt, so ließen sich überhaupt nur die quasibinären Systeme mit konstantem Nitrobenzolgehalt, und zwar nur von Chinon mit *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin mit Erfolg untersuchen, während auch dies bei den Systemen von Chinon mit den Phenylendiaminen, beziehungsweise Nitrosodimethylanilin nicht gelang.

Im quasibinären System *p*-Toluidin—Chinon besteht bei sehr vorsichtigem Aufschmelzen, wie im besonderen Fig. 20 es zeigt, das *T, x*-Diagramm bloß aus den Schmelzlinien von Chinon und *p*-Toluidin. Erwärmt man die Schmelzen einige Zeit vor der Bestimmung, steigen im mittleren Konzentrationsgebiet die Punkte der primären Krystallisation nach höheren Temperaturen an und man erhält je nach der Erwärmungsdauer und Temperatur der Schmelzen, einen bei verschiedenen Temperaturen liegenden dritten Ast des Diagrammes, der einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entspricht. Die Bildung dieser Anlagerungsverbindung läßt sich also zeitlich verfolgen. Ähnlich wie bei Einführung von einer Nitrogruppe in das Phenol in *p*-Stellung die Zahl der von Chinon aufgenommenen Moleküle um Eins vermindert wird, ist das gleiche der Fall bei Einführung einer CH_3 -Gruppe in das Anilin, von dem Chinon bekanntlich 2 Moleküle aufnimmt.

Das System α -Naphthylamin—Chinon ließ sich nicht nur mit dem üblichen Nitrobenzolgehalt, sondern auch ohne einen solchen bei einiger Vorsicht untersuchen.

Wie im besonderen Fig. 21 zeigt, bildet sich bereits bei vorsichtigem Aufschmelzen, sowohl im binären, als im quasibinären System mit Nitrobenzol eine äquimolekulare Verbindung, die ihre Zusammensetzung auch bei steigender Erhitzungsdauer und Temperatur der Schmelze nicht ändert. Diese beiden Faktoren bewirken nur ein Ansteigen der Temperatur der primären Krystallisation, d. h. die zunächst in den Schmelzen noch stark dissoziierte Verbindung bildet sich in den Schmelzen mit der Zeit in höheren Konzentrationsbeträgen.

Im System β -Naphthylamin—Chinon, das nur mit Nitrobenzolzusatz untersucht werden konnte, wurden bei vorsichtigem Aufschmelzen im *T, x*-Diagramm nur die Schmelzlinien der Komponenten beobachtet und nicht die einer Verbindung. Bei sehr lang andauernder Erhitzung der Schmelze beobachteten wir außerdem zwei neue Äste des Zustandsdiagrammes, die auf die Existenz der beiden Verbindungen

1 β -Naphthylamin—1 Chinon,
beziehungsweise

1 β -Naphthylamin—2 Chinon
hindeuten.

In valenzchemischer Beziehung dürfen wir also vermuten, daß bei den Chinhydronen der Amine primär das kräftigere Valenzzentrum der Aminogruppe wirksam ist und sekundär in einzelnen

Fällen,
valenz
3
anlang
wendu
einwar

Chinon
Phenol
Carbaz
diagram
der be
schneid
bezieh
wie na
mit C
isolier
bildete
abges
Leicht
der ge
keit)
die di

Chino
gearb
gelang
nehm
molek
tivem
sind
schein
günst
den ü

die in
aus
gegen
gebiete

Fällen, z. B. beim β -Naphthylamin sich auch die benzoiden Restvalenzen betätigen können.

3. Was die Systeme von Chinonen mit Kohlenwasserstoffen anlangt, so lassen sich die binären Zustandsdiagramme bei Verwendung kleinerer Substanzmengen sogar nach der Serienmethode einwandfrei aufnehmen.

Wie man auf den folgenden Figuren 23 bis 29 sieht, gibt Chinon weder mit Triphenylmethan noch mit Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Fluoren, sowie auch nicht mit Diphenylamin und Carbazol Verbindungen im festen Zustande, indem das Zustandsdiagramm in allen sechs untersuchten Fällen aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten besteht, die sich in eutektischen Punkten schneiden. Diese Tatsache macht die Beobachtungen von Haakh,¹ beziehungsweise Pfeiffer² verständlich, daß Fluoren, Naphtalin (sowie nach diesen Autoren auch Stilben und Anthracen) mit Chinon wie mit Chloranil auch erheblich tiefere Färbungen, jedoch noch keine isolierbaren Chinhydrone liefern; d. h. die Konzentration der gebildeten Chinhydrone ist so gering, daß sie nicht im festen Zustande abgeschieden werden. Hand in Hand damit geht der Umstand der Leichtigkeit der Aufnahme dieser Zustandsdiagramme, weil infolge der geringen Konzentration (oder vielleicht auch Bildungsgeschwindigkeit) dieser Chinhydrone die oben geschilderten Momente wegfallen, die die Aufnahme der einschlägigen Zustandsdiagramme erschweren.

Schwierigkeiten boten sich nur bezüglich des Systems Chinon—Anthracen. Hier konnte einmal nur in Einzelversuchen gearbeitet werden und zunächst im quasibinären System. Später gelang es uns auch, das reine binäre Zustandsdiagramm aufzunehmen. Aus beiden Versuchsreihen folgt die Existenz einer äquimolekularen Verbindung. Es muß also möglich sein, auf präparativem Weg ein Chinhydrone des Anthracens zu isolieren. Bei diesem sind also die benzoiden Restvalenzen wirksam, indem bei Anthracen, scheinbar infolge seines konstitutionellen Baues, Chinon gegenüber günstigere Bedingungen für deren Betätigung vorliegen als bei den übrigen Kohlenwasserstoffen.

Experimenteller Teil.

1. Das System Chinon—Nitrobenzol.

Aus den in Tabelle I wiedergegebenen Versuchen ergibt sich die in Fig. 6 dargestellte Löslichkeitslinie von Chinon in Nitrobenzol, aus der, wie eingangs erwähnt, hervorgeht, daß Nitrobenzol Chinon gegenüber inert ist, indem im gesamten untersuchten Konzentrationsgebiet ein Bodenkörperwechsel nicht eintritt, Chinon also als ein-

¹ L. c.

² L. c.

ziger Bodenkörper im Konzentrationsgebiet von 0 bis 75% Nitrobenzol vorliegt.

Tabelle I.

Menge: Chinon 4·000 g. Zusatz von Nitrobenzol.

Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	0·0	3·5	10·1	13·4	16·4	19·6
Temp. der primären Krystallisation..	115·0	112·5	108·5	106·0	104·5	102·5
Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	24·4	28·7	34·5	39·3	43·5	47·5
Temp. der primären Krystallisation..	100·0	98·0	94·5	91·0	87·0	83·0
Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	50·2	52·5	55·5	58·5	60·1	61·8
Temp. der primären Krystallisation..	80·0	77·5	74·0	70·5	68·0	66·0
Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	63·5	65·6	67·5	70·3	72·5	74·0
Temp. der primären Krystallisation..	64·0	60·5	56·0	52·0	47·0	43·0

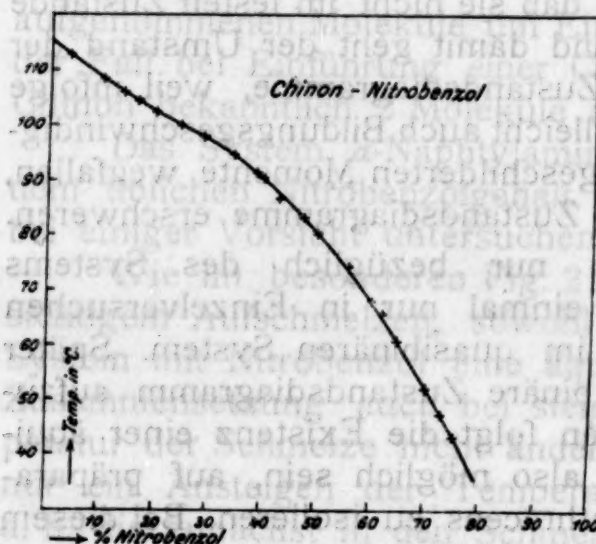


Fig. 6.

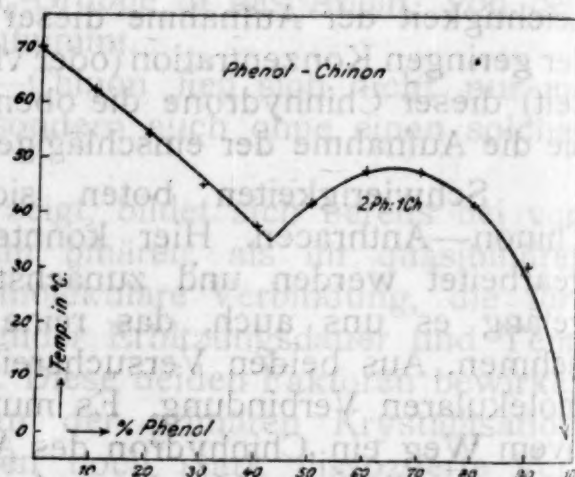


Fig. 7.

2. Das System *p*-Chinon—Phenol—Nitrobenzol.

Wie man aus den in Tabelle II wiedergegebenen und in Fig. 7 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen sieht, läuft (in Übereinstimmung unserer Ausführungen im einleitenden Teil) der Ast des quasibinären Systems Phenol—Chinon mit 1 cm³ Nitrobenzol, der der primären Abscheidung des Phenochinons entspricht, durch ein Maximum bei rund 64% entsprechend der bekannten Zusammensetzung des Phenochinons mit 1 Mol Chinon auf 2 Mol Phenol, für die sich ein Gehalt von 63·5% Phenol berechnet.

Dieser Fall kann demnach als Illustration dienen für die Zuverlässigkeit und Exaktheit der oben geschilderten thermoanalytischen Methode, die also andererseits gegenüber der rein präparativen Methode den Vorteil einer gewissen Systematik besitzt.

Tabelle II.

Konst. Gehalt an Nitrobenzol. 1 cm³ auf 1 g Chinon-Phenolgemisch.

Gewichtsprozent Phenol.....	0	10	20	30	40	50
Temp. der primären Krystallisation ..	70·0	62·0	54·0	45·0	38·0	42·0
Gewichtsprozent Phenol.....	60	70	80	90	100	
Temp. der primären Krystallisation ..	48·0	48·0	41·0	30·5	unter	11·0

3. Das System Hydrochinon—Chinon.

Die Ergebnisse der Einzelversuche mit diesem System sind in der folgenden Tabelle III wiedergegeben.

Die ersten Versuche wurden mit Sitte mit dem quasibinären System mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung durchgeführt. Wie man aus der graphischen Darstellung in Fig. 8 (gestrichelte Kurve) sieht, entspricht das Maximum der Schmelzlinie nicht scharf der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung. Dies ist jedoch der Fall sowohl bei den Versuchen mit Dobotzky als mit Sutter, die sich zwanglos in eine, in Fig. 8, ausgezogene Kurve ordnen lassen. Diese Kurve liegt, sofern es sich um die Schmelzlinie des Chinhydrons handelt, in ihrer Gänze oberhalb, d. h. bei etwas höheren Temperaturen als die Sitte'sche Kurve. Dieser Unterschied erklärt sich daraus, daß eben Sitte, der hier die ersten Versuche anstellte, tunlichst sofort nach dem Aufschmelzen die Bestimmung durchgeführt hat, während sowohl Dobotzky als Sutter zwischen dem Aufschmelzen und der Bestimmung soviel Zeit verstreichen ließen, daß die Chinhydronbildung in der Schmelze in dem dem Gleichgewicht entsprechenden Betrage von statten gehen konnte.

Es geht also die Chinhydronbildung beim Zusammenschmelzen der Komponenten nicht momentan, sondern mit zeitlich noch nachweisbarer Geschwindigkeit von statten, ein Umstand, auf den wir bei den Versuchen mit dem reinen binären System Chinon—Hydrochinon noch zurückkommen werden.

Aus den bisher erörterten Versuchen mit dem quasibinären System folgt also die Existenz einer einzigen Verbindung, der äquimolekularen, für die sich ein Gehalt von 49·5% Chinon berechnet, indem außer den Schmelzlinien der Komponenten nur ein einziger, durch ein bei diesem Chinongehalt liegendes Maximum gehender dritter Ast des Zustandsdiagrammes vorliegt. In Übereinstimmung damit stehen die Krystallisationsversuche. Es schieden sich aus einer Schmelze des Verhältnisses

Chinon/Hydrochinon

75/25 primär bei 138° Krystalle mit 47·2% Chinon,

25/75 primär bei 129° Krystalle mit 48·4% Chinon

nach Versuchen mit Dobotzky, beziehungsweise

70/30 primär bei 140° Krystalle mit 47·9% Chinon,
40/60 primär bei 143° Krystalle mit 46·9% Chinon

Der Mindergehalt an Chinon gegenüber der berechneten Zahl von 49·5 erklärt sich hier, wie im folgenden, durch das anhaftende Nitrobenzol.

I. Bei konstantem Gehalt von 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g der Mischung.

II. Ohne Nitrobenzolzusatz mit Dobotzky.						
Gewichtsprozent	100	95	90	80	70	60
Temperatur	114·5	123·5 ¹	140·0 ¹	153	161 ¹	166
Gewichtsprozent	50	40	30	20	15	0
Temperatur	169	166	159·5 ²	152·5	155 ²	160 ²

2 150°

Im weiteren wurde mit Dobotzky versucht, zunächst durch Einzelversuche das Zustandsdiagramm des reinen binären Systems

Chinon—Hydrochinon aufzunehmen. Wie die obere ausgezogene Kurve in Fig. 8 es zeigt, gelang dies in der Tat und die Ergebnisse sind grundsätzlich die gleichen wie im quasibinären System, die Existenz einer einzigen, der äquimolekularen Verbindung.

Außer den Schmelzlinien der Komponenten liegt ein durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung gehender Ast des Schmelzdiagrammes vor. Das Eutektikum der Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 22% Chinon und 150°, das der Verbindung mit Chinon bei 97% Chinon und 107°.

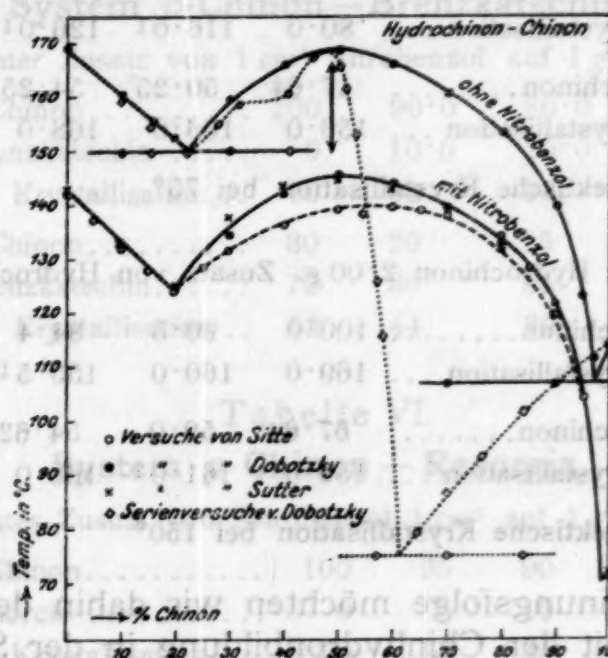


Fig. 8.

Interessant sind die Ergebnisse der nun anschließend unternommenen Versuche, das Zustandsdiagramm durch Serienversuche aufzunehmen, die in der folgenden Tabelle IV wiedergegeben erscheinen und in der Fig. 8 durch den punktierten Kurvenzug vereinigt sind.

Während auf der Seite der hydrochinonreichen Schmelzen, wo die Temperaturen des Einschmelzens der Komponente a priori höher sein müssen, bis auf einen Punkt sich die Temperaturen der primären Krystallisation an die des auf vorbesprochene Art gewonnenen Diagrammes anschmiegen, weichen die durch Serienversuche gewonnenen Ergebnisse auf der Seite der chinonreichen Schmelzen erheblich ab.

Man beobachtet eine instabile Schmelzlinie von reinem Chinon sowie ein instabiles Eutektikum bei 75° und 62% Chinon, von dem die Schmelzlinie einer neuen Krystallart auf den stabilen Schmelzpunkt des Chinhydrons rasch ansteigt.

Gleichzeitig erscheinen die erstarrten Schmelzen in diesem Gebiet weißlich, doch geht diese Färbung nach längerem Liegen, und zwar von einzelnen Zentren aus, in die bekannte grünlich-metallische Färbung des Chinhydrons über, welche die erstarrten

Schmelzen dieses Gebietes bei den vorbesprochenen Einzelversuchen a priori zeigten.

Tabelle IV.

System Hydrochinon — Chinon.

a) Menge: Chinon 2·00 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Hydrochinon.....	0·0	3·38	15·61	23·38	30·08
Temp. der primären Krystallisation ...	114·5	111·5	102·01	94·0	87·01
Gewichtsprozent Hydrochinon.....	35·45	41·85	42·70	44·31	45·25
Temp. der primären Krystallisation ...	80·0	116·01	126·01	135·0	139·0
Gewichtsprozent Hydrochinon.....	47·64	50·25	54·25		
Temp. der primären Krystallisation ...	153·0	166·0	168·0		

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

b) Menge: Hydrochinon 2·00 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Hydrochinon.....	100·0	90·5	84·4	77·42	72·22
Temp. der primären Krystallisation ...	169·0	160·0	155·51	150·0	155·01
Gewichtsprozent Hydrochinon.....	67·64	59·0	54·62	48·37	
Temp. der primären Krystallisation ...	159·0	161·01	168·0	162·0	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 150°

Diese Erscheinungsfolge möchten wir dahin deuten, daß eben die Geschwindigkeit der Chinhydronbildung in der Schmelze nicht so rasch erfolgt, daß sich sofort beim Zusammenschmelzen die dem Gleichgewicht entsprechende Menge bildet. Bei den Serienversuchen war die Menge des in der Schmelze gebildeten Chinhydrons zunächst in den Gebieten, in denen zum Aufschmelzen relativ niedrigere Temperaturen verwendet werden konnten, relativ klein, so daß eine instabile Schmelzkurve des Chinons und vielleicht auch das instabile Eutektikum mit Hydrochinon realisiert werden konnte. Bei den Einzelversuchen dagegen, wo nach dem Aufschmelzen und der Bestimmung jedenfalls genügende Zeit verfloßen war, haben sich scheinbar die wahren Gleichgewichte eingestellt.

4. Die Systeme von Chinon mit Brenzkatechin und Resorcin.

Beide Systeme wurden nur im quasibinären System mit einem konstanten Nitrobenzolgehalt von 1 cm³ auf 1 g binärer Mischung mit Sitte untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen V und VI wiedergegeben und in den Figuren 9 und 10 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, durchläuft die Löslichkeitslinie des Chinhydrons im System mit Brenzkatechin ein Maximum bei der Zusammensetzung der Verbindung 2 Chinon-1 Brenzkatechin, für die sich ein Gehalt von 66·3% Chinon berechnet.

M
Brenzk
T
10 : 90
enthie
Chinon
entspra
steht.

Gewichts

Temp. d

Gewichts

Temp. d

Gewichts

Temp. d

Gewicht

Temp. d

dungen



verstär

Mit Dobotzky angestellte Krystallisationsversuche im System Brenzkatechin—Chinon ergaben das folgende Resultat.

Ternäre Schmelzen des Verhältnisses Brenzkatechin—Chinon 10:90, die auf 1 g Mischung dieser beiden Stoffe 1 cm³ Nitrobenzol enthielten, scheiden primär Krystalle bei rund 82° ab, die 63·99% Chinon enthielten, also der Verbindung 2 Chinon-1 Brenzkatechin entsprachen, was mit dem *T. x*-Diagramm im besten Einklang steht.

Tabelle V.

System *p*-Chinon—Brenzkatechin.Konstanter Zusatz von 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	100	90·0	80·0	65	55	45
» Brenzkatechin	0	10·0	20·0	35	45	55
Temp. der primären Krystallisation ..	70	82	93	98	96	89
Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	30	20	15	10	0	
» Brenzkatechin.....	70	80	85	90	100	
Temp. der primären Krystallisation ..	62	44	29	35	65	

Tabelle VI.

System *p*-Chinon—Resorcin.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm³ auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	100	95	90	80	70	60
» Resorcin	0	5	10	20	30	40
Temp. der primären Krystallisation ...	70	64	84	96	101	101
Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	50	40	30	20	10	0
» Resorcin	50	60	70	80	90	100
Temp. der primären Krystallisation ...	—1	—1	—1	—1	53	69·5

¹ Syrupöse Schmelzen, die auch durch Impfen nicht zu krystallinen Abscheidungen gebracht werden konnten.

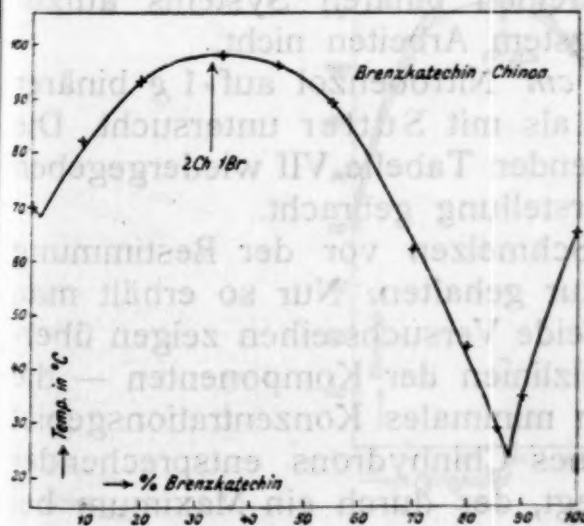


Fig. 9.

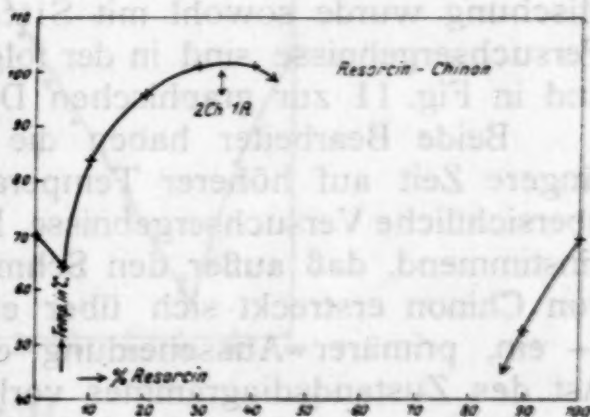


Fig. 10.

Daß die gefundene Zahl kleiner ist als die theoretische, ist verständlich und liegt in der Fehlergrenze, da die unvermeidlich

anhaftende Mutterlauge den Chinongehalt herabsetzt. Aus dem quasibinären Zustandsdiagramm ergibt sich also die Existenz der von K. H. Meyer, Ber. 42, 1153 (1909), beschriebenen äquimolaren Verbindung sowie der Chinonärmeren, von M. Siegmund, Mon. Chem. 29, 1087 (1908), beschriebenen der Zus. 1 Chinon 2. Brenzkatechin nicht.

Im quasibinären System Chinon—Resorcin mit 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung lassen sich infolge hoher Viskosität und der daraus folgenden geringen Krystallisationsgeschwindigkeit — eine Eigentümlichkeit der meisten Systeme mit Resorcin — die Temperaturen der primären Krystallisation im Gebiet von etwa 45 bis 85% Resorcin (auf Chinon gerechnet) nicht ermitteln.

Immerhin erweist der realisierbare Teil des in Fig. 10 dargestellten T, x -Diagrammes die Existenz eines Chinhydrons der Zusammensetzung von

2 Chinon . 1 Resorcin,

da die Löslichkeitskurve durch ein Maximum läuft, bei der Zusammensetzung einer solchen Verbindung, für die sich ein Chinongehalt von 66.3% berechnet. Mit diesem Resultat stehen die mit Dobotzky angestellten Krystallisationsversuche im besten Einklang. Denn eine ternäre Schmelze, in welcher das Verhältnis Chinon:Resorcin 90:10 betrug und die auf 1 g dieser beiden Stoffe 1 cm^3 Nitrobenzol enthielt, schied bei 82° die ersten Krystalle ab. (Primäre Krystallisation nach Sitte 84°.) Die Krystalle enthielten 64.2% Chinon. Das Vorliegen eines Gebietes, in dem keine Krystallisation eintritt, deutet auf Krystallisation einer neuen Krystallart. Als solche dürfte das von Nietzki, Ann. 215, 176 (1882), beschriebene äquimolaren Chinhydron in Betracht kommen.

5. Das System Chinon—Pyrogallol.

Das Zustandsdiagramm des reinen binären Systems aufzunehmen, gelang uns trotz vorsichtigstem Arbeiten nicht.

Das quasibinäre System mit 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung wurde sowohl mit Sitte als mit Sutter untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle VII wiedergegeben und in Fig. 11 zur graphischen Darstellung gebracht.

Beide Bearbeiter haben die Schmelzen vor der Bestimmung längere Zeit auf höherer Temperatur gehalten. Nur so erhält man übersichtliche Versuchsergebnisse. Beide Versuchsreihen zeigen übereinstimmend, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten — die von Chinon erstreckt sich über ein minimales Konzentrationsgebiet — ein, primärer Ausscheidung eines Chinhydrons entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vorliegt, der durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der Verbindung

3 Chinon . 1 Pyrogallol

geht, für die sich ein Gehalt von rund 27% Pyrogallol und 73% Chinon berechnet.

Während bei den Versuchen mit Sitte in der Nähe des Maximums das Gleichgewicht nicht erreicht war, indem infolge größeren Dissoziationsgrades des Chinhydrons die primären Erstarrungspunkte etwas tiefer liegen, dürfte bei den Versuchen mit Sutter auch in diesem Konzentrationsgebiet das Gleichgewicht erreicht worden sein, indem die Temperaturen der primären Krystallisation bei wiederholten Versuchen sich nicht mehr änderten.

Tabelle VII.

System Chinon—Pyrogallol.

Konstanter Gehalt von 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent		Temperatur der primären Krystallisation	
Chinon	Pyrogallol	Versuche mit Sutter	Versuche mit Sitte
100	0	72	71
95	5	—	91
90	10	105	102
85	15	—	109
80	20	116	—
75	25	—	112
70	30	115	111
65	35	—	110
60	40	102·5	105
50	50	86	88
45	55	—	76
40	60	70	72
30	70	54	56
20	80	39	41
15	85	—	44
10	90	62	59·5
0	100	82	82·5

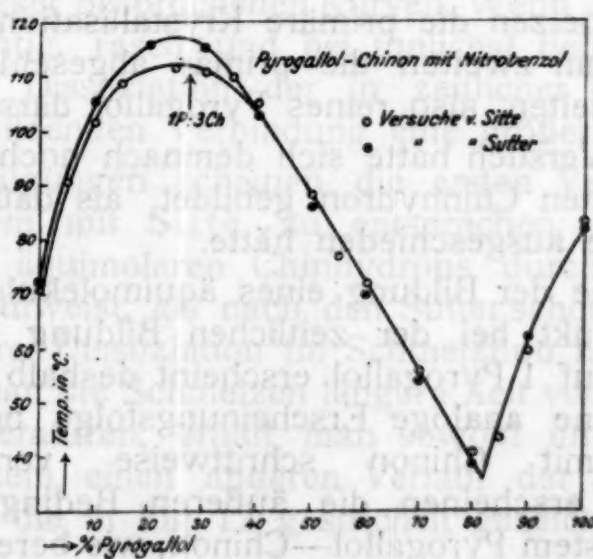


Fig. 11.

Bei diesen Versuchen war die Schmelze zweimal auf 130° und dreimal auf 150° erhitzt worden. Auch die Bildung dieses Chinhydrons erfolgt beim Zusammenschmelzen der Komponenten

nicht sofort, sondern in zeitlicher Reaktion. Dies deutet schon einmal der Unterschied der Versuche mit Sitte und Sutter an; noch schärfer kommt dies zum Ausdruck aus Versuchen mit Dobotzky, der versucht hat, die Temperaturen der primären Krystallisation sofort nach dem Aufschmelzen zu ermitteln.

Bei diesen Versuchen, auf deren gesonderte Wiedergabe verzichtet werden soll, da die Zeitdauer und Temperatur des Schmelzens nicht vergleichbar waren, erhält man infolge der zeitlichen Bildung des Chinhydrons unklare, nicht in einem Kurvenzug vereinbare Resultate. Sie sind aber von einigem Interesse wegen der Ergebnisse der damals angeschlossenen Krystallisationsversuche.

Eine ternäre Mischung von 1 cm^3 Nitrobenzol auf eine binäre Mischung des Verhältnisses Chinon = Pyrogallol = 90/10 ergab in zwei Versuchen eine primäre Abscheidung von Krystallen von 45.9, beziehungsweise 45% Chinon, was der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entsprach, für die sich ein Gehalt von 46.2% Chinon berechnet. Desgleichen ergab eine äquimolekulare Schmelze von Chinon und Pyrogallol mit 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung bei 90° die primäre Abscheidung von Krystallen mit 45.9% Chinon.

Wir dürfen also vermuten, daß die Bildung des Chinhydrons mit 3 Mol Chinon auf 1 Pyrogallol, wie sie sich aus dem quasi-binären T, x -Diagramm bei Einstellung des schließlichen Gleichgewichtes ergibt, stufenweise in zeitlicher Reaktion erfolgt, deren erste Stufe die äquimolekulare Verbindung ist.

Daß aber auch die Bildungsgeschwindigkeit der äquimolekularen Verbindung nicht erheblich ist, zeigt der Umstand, daß bei Wiederholung des Krystallisationsversuches mit der Schmelze, die in bezug auf Chinon und Pyrogallol äquimolar war, bei besonders vorsichtigem Aufschmelzen die primäre Krystallisation einmal um 10° tiefer erfolgte, zum zweiten die primär abgeschiedenen Krystalle 0% Chinon enthielten, also reines Pyrogallol darstellten.

Bei diesem Versuch hatte sich demnach noch nicht genügend vom zweiterwähnten Chinhydron gebildet, als daß es sich primär aus der Schmelze ausgeschieden hätte.

Die Annahme der Bildung eines äquimolekularen Chinhydrons als Zwischenprodukt bei der zeitlichen Bildung des Chinhydrons mit 3 Chinonen auf 1 Pyrogallol erscheint deshalb nicht verwunderlich, weil wir eine analoge Erscheinungsfolge bei den Systemen der Naphtole mit Chinon schrittweise verfolgen konnten. In diesen Fällen erscheinen die äußeren Bedingungen günstiger, während beim System Pyrogallol—Chinon, wie bereits oben erwähnt, die T, x -Kurven in einiger Entfernung vom Gleichgewicht in den Schmelzen zu ganz unübersichtlichen Resultaten führten.

6. Die Systeme der beiden Naphtole mit Chinon.

Das System β -Naphtol—Chinon ließ sich nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln untersuchen, da, wie wir im folgenden sehen werden, die Bildung des Chinhydrons stufenweise in zeitlich verlaufender Reaktion erfolgt. Wenn man die Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelzen nicht sehr sorgfältig unter vergleichbaren Bedingungen durchführt, so kommt man zu unklaren unübersichtlichen Resultaten. Nach Erkenntnis dieses oberwähnten Umstandes gelang es uns, die Schmelzlinie dieses Systems für zwei Grenzzustände einen Anfangszustand des vorsichtigsten Aufschmelzens und für einen Endzustand einer ziemlich vollständig verlaufenden Reaktion festzustellen, und zwar sowohl für das quasibinäre System mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung, als für das reine binäre System.

Die Versuchsergebnisse, die zunächst mit Sitte, vornehmlich aber mit Sutter durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle VIII wiedergegeben und in Fig. 12 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, zeigen sämtliche Kurven, außer den Schmelzlinien der Komponenten, Äste des Zustandsdiagrammes, die der primären Abscheidung eines Chinhydrons entsprechen und durch ein Maximum gehen. Dieses Maximum entspricht sowohl beim quasibinären als beim binären System für die Grenzkurve des vorsichtigen Aufschmelzens der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von rund 57% Naphtol, beziehungsweise 43% Chinon berechnet.

Daß diese Verbindung unter den gegebenen Bedingungen im Schmelzfluß dissoziiert sein muß, ersieht man aus der Abflachung des Maximums dieser besprochenen Kurven. Wenn das Aufschmelzen besonders vorsichtig, rasch und bei tunlichst tiefen Temperaturen erfolgt, wird die Dissoziation der in zeitlicher Reaktion in den Schmelzen sich bildenden Verbindung eine größere sein.

Diesen Bedingungen scheinen die ersten Versuche über das quasibinäre System mit Sitte zu entsprechen, nach denen die Schmelzlinie des äquimolaren Chinhydrons durchaus eine tiefere Temperaturlage aufweist, als nach den Sutter'schen Versuchen und infolge erheblicherer Dissoziation im Schmelzfluß nahezu horizontal verläuft. Erhitzt man die Schmelzen längere Zeit vor der Bestimmung auf höhere Temperaturen, erhält man sowohl im binären, als im quasibinären System einen anderen Verlauf der Schmelzlinie des Chinhydrons, wie die in Fig. 12 gestrichelt gezeichneten Kurven es zeigen.

Diese Schmelzlinien entsprechen jeweils höheren Temperaturen und gehen durch ein Maximum, welches nunmehr bei rund 40% Naphtol und 60% Chinon liegt, also der Zusammensetzung einer Verbindung von

1 Naphtol . 2 Chinon

entspricht, für die sich ein Chinongehalt von 60%, beziehungsweise ein Naphtolgehalt von 40% berechnet.

Tabelle VIII.

System Chinon— β -Naphtol.

1. Versuche mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichtsprozent β -Naphtol	a) Versuche mit Sutter		b) Versuche mit Sitte
	Temperatur der primären Krystallisation		
	sofort beim Aufschmelzen	bei längerer Erhitzung	sofort beim Aufschmelzen
0.0	72	—	71
10	67	67	66
20	60	85	59
30	53	95	52
40	45	99.5	45
50	50	95	45
60	52	85	45
70	48	70	44.5
80	47.5	47.5	44
90	61.5	—	60
100	70	—	69

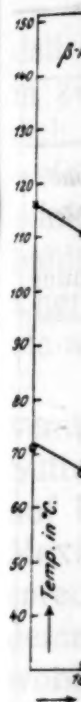
2. Versuche ohne Nitrobenzol mit Sutter.

Gewichtsprozent β -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation	
	sofort beim Aufschmelzen	bei längerer Erhitzung
0.0	116	—
10	110	110
20	102	125
30	93	132
40	81	135
50	84.5	132
60	85	120.5
70	80	102.5
75	75	—
80	95	—
90	111	—
100	122	—

Diese Erscheinungsfolge können wir also so deuten, daß das Chinhydron des β -Naphtols, das also bei voller Valenzbetätigung der Verbindung 1 Naphtol—2 Chinon entspricht, sich zeitlich langsam aus den Schmelzen bildet, und zwar in stufenweiser Reaktion, indem sich als Zwischenkörper das äquimolekulare Chinhydron bildet, welches vom gleichen Schmelzpunkt mit 85° von K. Meyer

(Ber.
ärme
2 β -

auch
Syste



1 cm³
Verha
dingu
wie
schie
Chino
von
Nitro
60 β -
auf h
gestri
der F
von
von
einer
auf d
gehal
die z

 α -Nap
zu V
ins G

(Ber. 42, 1149, 1909) beschrieben wurde, während die Chinon ärmere, von diesem Autor beschriebene Verbindung: 1 Chinon 2 β -Naphthol, aus unserem Zustandsdiagramm sich nicht anzeigt.

Die Richtigkeit dieser Erscheinungsfolge konnten wir im übrigen auch durch Krystallisationsversuche mit Schmelzen des quasibinären Systems erhärten.

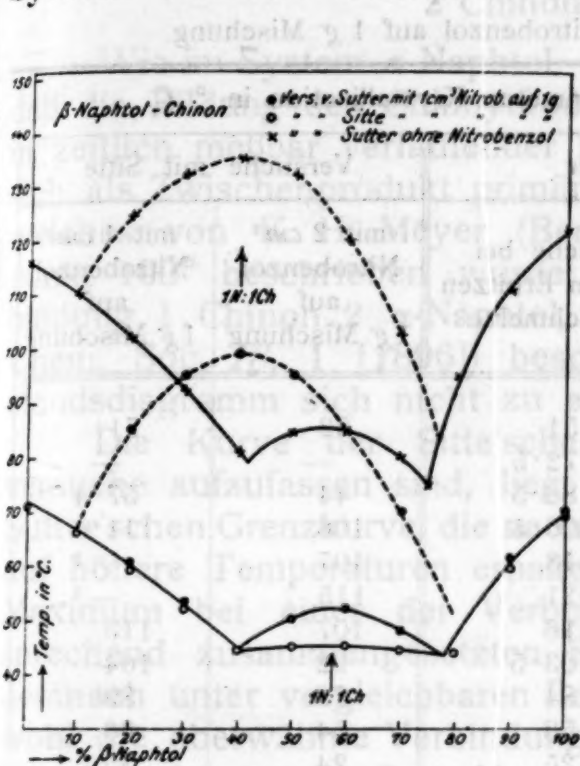


Fig. 12.

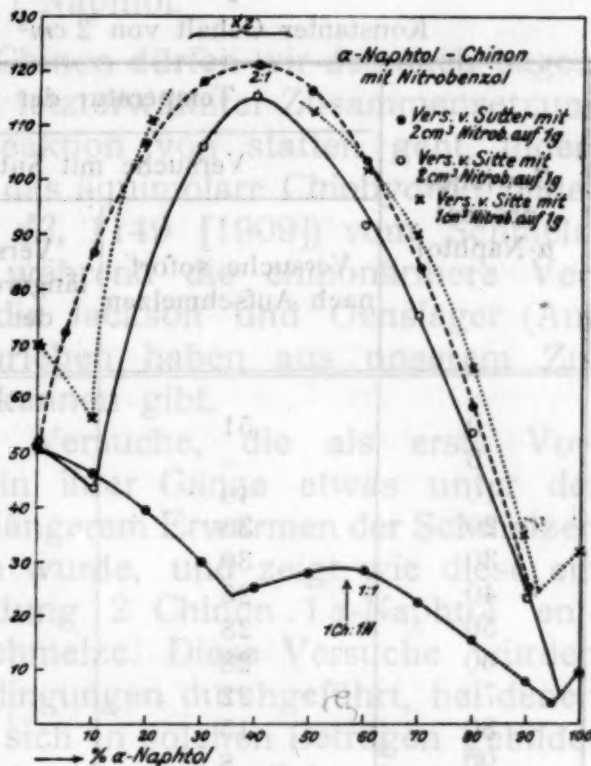


Fig. 13.

Bei vorsichtigem Aufschmelzen einer ternären Mischung von 1 cm^3 Nitrobenzol und einer Mischung von Chinon und β -Naphthol des Verhältnisses von 60% β -Naphthol/40% Chinon, also unter Bedingungen, bei denen die ausgezogene Kurve in Fig. 12 erhalten wurde, wie sie die Existenz einer äquimolekularen Verbindung ergibt, schieden sich bei 50° Krystalle mit einem Chinongehalt von 40·8% Chinon ab, während sich für die äquimolekulare Verbindung ein solcher von 42·8% berechnet. Hingegen schied eine Schmelze von 1 cm^3 Nitrobenzol mit einem Chinon— β -Naphtholgemisch des Verhältnisses 60 β -Naphthol/40 Chinon nach längerem Erwärmen der Schmelze auf höhere Temperaturen, also unter Bedingungen, unter denen die gestrichelte, die Verbindung 1 Naphthol . 2 Chinon anzeigende Kurve der Fig. 12 erhalten wurde, bei 95° Krystalle eines Chinongehaltes von 55% ab, während sich für die obige Verbindung ein solcher von 60% berechnet. Dies erhärtet wohl die Zusammensetzung einer solchen Verbindung, wenn man bedenkt, daß der Fehlbetrag auf den theoretischen Wert, abgesehen vom anhaftenden Nitrobenzolgehalt, auch auf die nebenher immer verlaufende sekundäre Reaktion, die zu Verschmierungserscheinungen führt, zurückzuführen ist.

Viel schwieriger noch waren die Untersuchungen des Systems α -Naphthol—Chinon durchzuführen, da die öfter erwähnte sekundäre, zu Verschmierungserscheinungen führende Reaktion hier viel stärker ins Gewicht fällt.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle IX wiedergegeben und in Fig. 13 zur graphischen Darstellung gebracht. Die Schmelzlinie des reinen binären Systems ließ sich trotz aller Bemühungen nicht aufnehmen.

Tabelle IX.

System Chinon — α -Naphtol.

Konstanter Gehalt von 2 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichts- prozent α -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation in ° C.			
	Versuche mit Sutter		Versuche mit Sitte	
	Versuche sofort nach Aufschmelzen	Versuche bei längerem Erhitzen der Schmelze	mit 2 cm ³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung	mit 1 cm ³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung
0	51	51	52	71
5	—	72·5	—	—
10	46	86·5	44	57·4
20	39	106·5	106	111·5
30	30	118	107	— ¹
40	25	121	115	— ¹
50	28	116	107	113
60	28	103·5	92	104
70	22	84	76	89
80	15	58	54	66
90	8	25	24	35
95	4	—	—	—
100	9	—	—	32

¹ In diesem Intervall tritt weitgehende Reaktion unter Verkohlungserscheinungen auf.

Auch die Versuche, die zunächst mit Sitte im quasibinären System mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Chinon Mischung Chinon— α -Naphtol angestellt wurden und in Fig. 13 durch den punktierten Kurvenzug gekennzeichnet sind, gestatteten nicht, ein vollständiges T, x -Diagramm aufzunehmen. Die Kurve zeigte wohl die Existenz eines Chinhydrons von der vermutlichen Zusammensetzung

2 Chinon . 1 α -Naphtol

an, jedoch war eine Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation im Intervall zwischen 20 bis 50% α -Naphtol infolge der oberwähnten, stark in Erscheinung tretenden sekundären Reaktion, die zu Verkohlungserscheinungen in der Schmelze führte, unmöglich.

Übersichtliche und vollständige Resultate waren erst zu erhalten bei weiterer Verdünnung mit Nitrobenzol, und zwar mit dem quasibinären System mit 2 cm³ Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung Chinon— α -Naphtol.

Mit diesem System ergaben die Versuche mit Sutter wieder zwei Grenzkurven, für sofortige Bestimmung nach vorsichtigstem Aufschmelzen und für Bestimmung nach Erwärmung der Schmelzen auf höhere Temperaturen durch gleiche Zeiten.

Während erstere Kurve einen durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, d. i. bei 57% α -Naphtol gehenden Verlauf zeigt, läuft letztere, durchgängig höheren Temperaturen entsprechend, durch ein Maximum bei 40% Naphtol, deutet demnach wieder auf die Existenz einer Verbindung von

2 Chinon . 1 Naphtol.

Wie im System α -Naphtol—Chinon dürfen wir demnach sagen, daß die Bildung des Chinhydrons letzterwähnter Zusammensetzung in zeitlich meßbar verlaufender Reaktion von statten geht, indem sich als Zwischenprodukt primär das äquimolare Chinhydron bildet, welches von K. H. Meyer (Ber. 42, 1149 [1909]) vom Schmelzpunkt 100° beschrieben wurde, während die chinonärmere Verbindung 1.Chinon.2 α -Naphtol, die Jackson und Oenslager (Am. Chem. Soc. 18, 1 [1896]) beschrieben haben aus unserem Zustandsdiagramm sich nicht zu erkennen gibt.

Die Kurve der Sitte'schen Versuche, die als erste Versuche aufzufassen sind, liegt in ihrer Gänze etwas unter der Sutter'schen Grenzkurve, die nach längerem Erwärmen der Schmelzen auf höhere Temperaturen erhalten wurde, und zeigt wie diese ein Maximum bei einer der Verbindung 2 Chinon.1 α -Naphtol entsprechend zusammengesetzten Schmelze. Diese Versuche wurden demnach unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, bei denen wohl die oberwähnte Verbindung sich in solchen Beträgen gebildet hat, daß sie zur primären Abscheidung aus den Schmelzen kommt, jedoch die von Sutter erreichten Konzentrationsbeträge der Verbindung nicht erreicht wurden.

Auch hier haben wir versucht, die Existenz der beiden verschiedenen zusammengesetzten Chinhydronen durch Krystallisationsversuche und nachfolgender Analyse zu erhärten. Dies gelang uns nur in qualitativer Hinsicht, indem hier die Fehlerquellen für die quantitative Analyse infolge der vorerwähnten sekundären Reaktion noch erheblichere waren. Dies konnte während des Ganges der Analyse der primär abgeschiedenen Krystalle direkt gesehen werden. Denn die primär abgeschiedenen Krystalle lösten sich in Alkohol nicht vollkommen auf, sondern hinterließen Anteile eines unlöslichen Rückstandes, dessen Herkunft wir der oberwähnten sekundären Reaktion zuschreiben möchten.

Die primär sofort nach dem Erschmelzen aus einer quasi-binären Mischung von 2 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g einer Mischung des Verhältnisses Naphtol zu Chinon von 60/40 sich bei 28° abscheidenden Krystalle enthielten 34.5% Chinon, während sich für die äquimolekulare Mischung ein Gehalt von 42.8% Chinon berechnet. Andererseits enthielten Krystalle, die sich aus einer Schmelze von 2 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung von α -Naphtol und Chinon des Verhältnisses 40:60 nach längerem Erwärmen derselben auf höhere Temperaturen bei zirka 120° abscheiden, 52.4% Chinon, während sich für die Verbindung 2 Chinon.1 α -Naphtol ein Chinon-

gehalt von 60% berechnet. Wenn auch hier die prozentuellen Abweichungen von den Werten aus oberwähnten Gründen erheblich sind, so können diese Versuche gleichwohl mit die Verschiedenheit der beiden oberwähnten Chinhydrone, die im übrigen auch direkt dem Auge kenntlich ist, erweisen.

7. Die Systeme von Mono- und Polynitrophenolen mit *p*-Chinon.

Diese Systeme wurden ausschließlich im quasibinären System mit Zusatz von 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung mit H. Strzelba untersucht.

Wie man aus den in den folgenden Tabellen X bis XIII wiedergegebenen und in den Figuren 14 bis 17 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersieht, bestehen in den quasibinären Systemen von Chinon mit *o*- und *m*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure die T, x -Diagramme ausschließlich aus den beiden Löslichkeitskurven der Komponenten, die Bildung von Chinhydronen tritt hier — zumindest bei den gewählten Versuchsbedingungen — nicht ein.

Tabelle X.

System *p*-Chinon — *o*-Nitrophenol.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm^3 auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol	0.0	10	20	30	40	50	60
Temp. der primären Krystallisation..	70	66	60	51.5	43.5	35.5	25.5
Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol	70	80	82.5	85	90	95	100
Temp. der primären Krystallisation..	14	0	1.0	2.5	6.5	12	22

Tabelle XI.

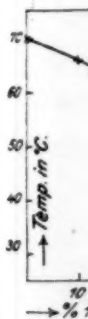
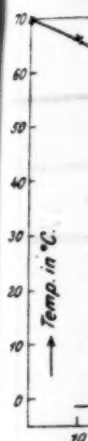
System *p*-Chinon — *m*-Nitrophenol.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm^3 auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	0.0	10	20	30	35	45	50
Temp. der primären Krystallisation..	70	64	56	45	41	31	22.5
Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	55	60	75	85	88	95	100
Temp. der primären Krystallisation..	15	12	29.5	40.5	43	49.5	53

Tabelle XII.

System *p*-Chinon — 1, 2, 4-Dinitrophenol.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm^3 auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent Chinon	100	90	80	70	60	50
Temp. der primären Krystallisation	70	66	61	54	46	38
Gewichtsprozent Chinon	40	30	20	10	0	
Temp. der primären Krystallisation	41	47.5	53	57.5	62	

Gewicht
Temp.Gewicht
Temp.

von *p*
(mit
Resul
wiede
ergeb
einem
Verbi
von
die s
Misch

Tabelle XIII.

System *p*-Chinon mit Pikrinsäure.

Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm^3 auf 1 g Mischung.

Gewichtsprozent Pikrinsäure	0.0	5	10	15	25	30	40
Temp. der primären Krystallisation..	70	67.5	66	65	62	58	51
Gewichtsprozent Pikrinsäure	50	60	70	80	90	100	
Temp. der primären Krystallisation..	38	26.5	16	33	44	55	

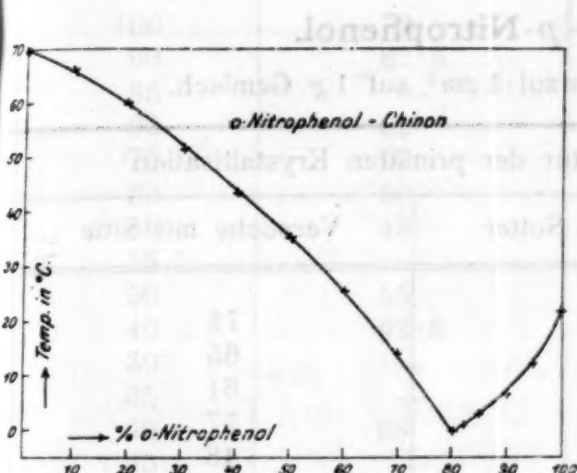


Fig. 14.

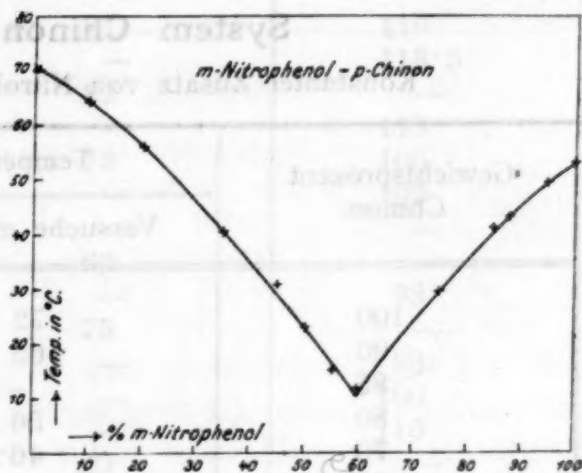


Fig. 15.

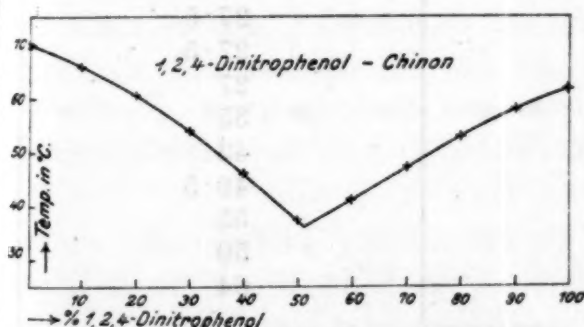


Fig. 16.

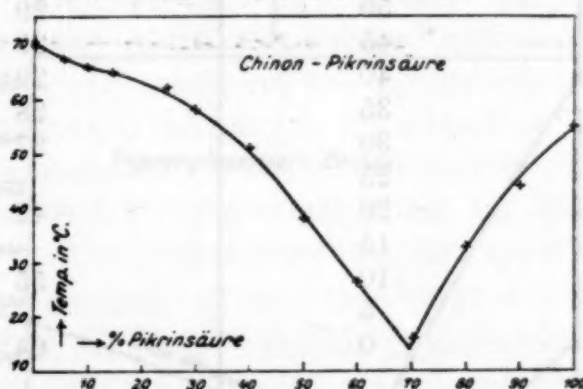


Fig. 17.

Hingegen besteht das T, x -Diagramm des quasibinären Systems von *p*-Nitrophenol—Chinon, das sowohl mit Sutter als mit Strzelba (mit 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung) mit übereinstimmenden Resultaten untersucht wurde, wie die in der folgenden Tabelle XIV wiedergegebenen und in Fig. 18 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten aus einem dritten Ast. Dieser geht durch ein flaches, einer äquimolekularen Verbindung von *p*-Nitrophenol und Chinon mit einem Chinongehalt von 43.8% entsprechendes Maximum. Die Analyse der Krystalle, die sich aus einer Mischung von 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g einer Mischung von Chinon und *p*-Nitrophenol des Verhältnisses 40 : 60

ausscheiden und einen Chinongehalt von 43·9% aufwiesen, bestätigte die Existenz der äquimolekularen Verbindung.

In diesem System konnte keine Abhängigkeit der Temperaturen der primären Krystallisation von der Zeitdauer und den Temperaturen der Erhitzung festgestellt werden, d. h. bereits beim vorsichtigen Aufschmelzen bildet sich das Chinhydron in den dem wahren Gleichgewicht entsprechenden Beträgen. Auch eine sekundäre Reaktion wurde nicht beobachtet, womit die vorzügliche Übereinstimmung der Analysenresultate mit den berechneten Werten in Erscheinung tritt.

Tabelle XIV.

System Chinon — *p*-Nitrophenol.

Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm^3 auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent Chinon	Temperatur der primären Krystallisation	
	Versuche mit Sutter	Versuche mit Sitte
100	72	71
90	65	65
85	—	61
80	56	57
70	46·5	48
60	36	37
55	—	30
52	28	—
50	29	28
45	29·5	28
40	29·5	27·5
35	28	27·5
30	27	27
25	—	35
20	42	43
15	—	49·5
10	55	55
5	—	59
0	64	64

8. Das System Chinon — Triphenylcarbinol.

Aus den mit Sutter mit dem binären System dieser beiden Stoffe, wie mit dem quasibinären System derselben mit 1 cm^3 , beziehungsweise auch 0·5 cm^3 Nitrobenzol durchgeführten Versuchen, die in der folgenden Tabelle XV wiedergegeben und in Fig. 19 zur graphischen Darstellung gebracht sind, sieht man, daß die beiden Stoffe keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum, und zwar bei 93° und 61% Triphenylcarbinol liefern. Mit steigendem Nitrobenzolgehalt ändert sich die Zusammensetzung des Eutektikums nach der Seite der chinonreichen Mischungen. Dasselbe liegt bei einem Gehalt von 0·5 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung von Chinon und Triphenylcarbinol bei 47% Triphenylcarbinol und 61°, von

1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung von Chinon und Triphenylcarbinol bei 43% Triphenylcarbinol und 48°.

Tabelle XV.

System Chinon—Triphenylcarbinol.

Gewichtsprozent Chinon	Temperatur der primären Krystallisation		
	a) mit 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung	b) mit 0.6 cm^3 Nitro- benzol auf 1 g Misch.	c) ohne Nitrobenzol
100	72	91	116
90	67.5	—	113.5
85	—	82	—
80	62	—	110
70	57	73	106
60	50	—	102
58	48	—	—
55	—	62	—
50	55	—	98
40	62.8	75	—
39	—	—	93
35	—	—	100
30	68	—	110
25	—	90	—
20	75	—	128
10	87	104	145
0	91	112.5	161

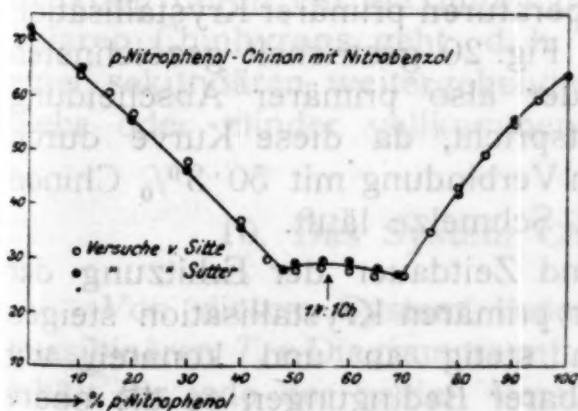


Fig. 18.

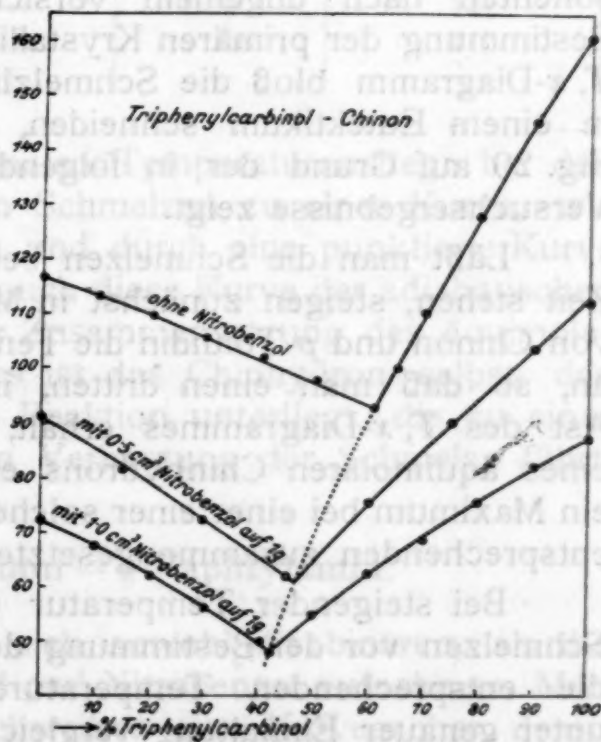


Fig. 19.

In Übereinstimmung mit diesem Resultat steht die Tatsache, daß die aus einer Mischung von 1 cm^3 Nitrobenzol auf eine binäre

Mischung des Verhältnisses Chinon/Triphenylcarbinol von 70:30 sich bei 56° primär ausscheidenden Krystalle 99.6% Chinon enthielten, sich also als reines Chinon erwiesen, während die sich aus einer Mischung von 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g einer Mischung des Verhältnisses von Chinon—Triphenylcarbinol von 30:70 primär bei 68.5° sich ausscheidenden Krystalle 0% Chinon enthielten, sich also als reines Triphenylcarbinol erwiesen.

Eine Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation von der Zeitdauer und der Temperatur der Erwärmung der Schmelze wurde nicht beobachtet, so daß man schließen darf, daß auch in zeitlich meßbarer Dauer eine Verbindung beider Komponenten sich nicht bildet.

9. Das System *p*-Toluidin — Chinon.

Das *T, x*-Diagramm dieses Systems ließ sich nur im quasi-binären System mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung der beiden Stoffe aufnehmen.

Aber auch hier stieß die Ermittlung eines übersichtlichen *T, x*-Diagrammes insofern auf große Schwierigkeiten, weil die zeitlich erfolgende Bildung des Chinhydrons eine genaue Einhaltung der vergleichbaren Bedingungen der Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der einzelnen Schmelzen erforderte. Erst nachdem diese Verhältnisse erkannt waren, gelang es uns, an Stelle des Wirrsales der Punkte primärer Krystallisation definierte *T, x*-Kurven festzulegen. Wenn man sofort nach dem Zusammenbringen der Komponenten nach ungemein vorsichtigem Zusammenschmelzen die Bestimmung der primären Krystallisation durchführt, erhält man als *T, x*-Diagramm bloß die Schmelzlinien der Komponenten, die sich in einem Eutektikum schneiden, wie die ausgezogene Kurve in Fig. 20 auf Grund der in folgender Tabelle XVI wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigt.

Läßt man die Schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, steigen zunächst in Mischungen mittleren Verhältnisses von Chinon und *p*-Toluidin die Temperaturen primärer Krystallisation an, so daß man einen dritten, in Fig. 20 gestrichelt gezeichneten Ast des *T, x*-Diagrammes erhält, der also primärer Abscheidung eines äquimolaren Chinhydrons entspricht, da diese Kurve durch ein Maximum bei einer solchen Verbindung mit 50.3% Chinon entsprechenden zusammengesetzten Schmelze läuft.

Bei steigender Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung der primären Krystallisation steigen die entsprechenden Temperaturen stetig an und konnten wir unter genauer Einhaltung vergleichbarer Bedingungen so die obere gestrichelte Kurve realisieren, die gleichfalls durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung läuft; d. h. in zeitlich verfolgbare Reaktion bildet sich das äquimolekulare Chinhydron in der Schmelze in immer größerem Konzentrations-

betrag, ohne im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den Chinhydronen der beiden Naphtole, seine Zusammensetzung zu ändern.

Wohl scheint eine sekundäre, weitergehende Reaktion hier zu erfolgen, die beim Erhitzen der Schmelzen auf 110 bis 120° mit solcher Geschwindigkeit verläuft, daß infolge der freiwerdenden Wärme die Temperatur der Schmelze emporschnellt.

Tabelle XVI.

System Chinon—*p*-Toluidin.

Versuche mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichtsprozent Chinon	Temperatur der primären Krystallisation			d) maximaler Anstieg der Temperatur infolge chemischer Reaktion
	a) sofort nach dem Aufschmelzen	b) nach einiger Zeit Stehenlassen der Schmelze	c) nach längerem Erwärmen der Schmelze	
100	72	—	—	—
90	68	—	—	—
80	62	—	—	—
70	50	—	110	145
60	38.5	38.5	117	163
50	27	45	119	169
40	13.5	40	115	165
30	0	28	105	157
20	— 4	—	90	142
10	+ 3.5	—	68	115
0	7	—	—	—

Vereinigt man diese maximalen Temperaturanstiege bei den verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen zu einer Kurve, wie sie in Fig. 20 durch \circ eingetragen und durch eine punktierte Kurve vereinigt sind, so sieht man, daß auch diese Kurve der adiabatischen Reaktion durch ein Maximum der Zusammensetzung des äquimolekularen Chinhydrons geht, d. h. es ist das Chinhydron selbst, das einer sekundären weitergehenden Reaktion unterliegt, die zu einer mehr oder minder vollkommenen Verharzung der Schmelze führt.

10. Das System Chinon— α -Naphtylamin.

Von diesem System ließen sich sowohl die binären, als die quasibinären *T, x*-Diagramme mit 1 cm³ Nitrobenzol aufnehmen. Man erhält für jede der beiden Versuchsreihen eine Kurvenschar, deren Kurven mit steigender Dauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung der Temperaturen primärer Krystallisation im mittleren Mischungsgebiet jeweils höhere Temperaturlagen aufweisen (siehe Fig. 21).

Allen Kurven ist gemeinsam, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Chinongehalt von rund 43% berechnet, gehender dritter Ast des T, x -Diagrammes vorliegt. Es bildet sich also in zeitlich verfolgbare Reaktion das äquimolekulare Chinhydron, ohne daß es hierbei eine Änderung in seiner Zusammensetzung erfährt, wie das bei den Chinhydronen

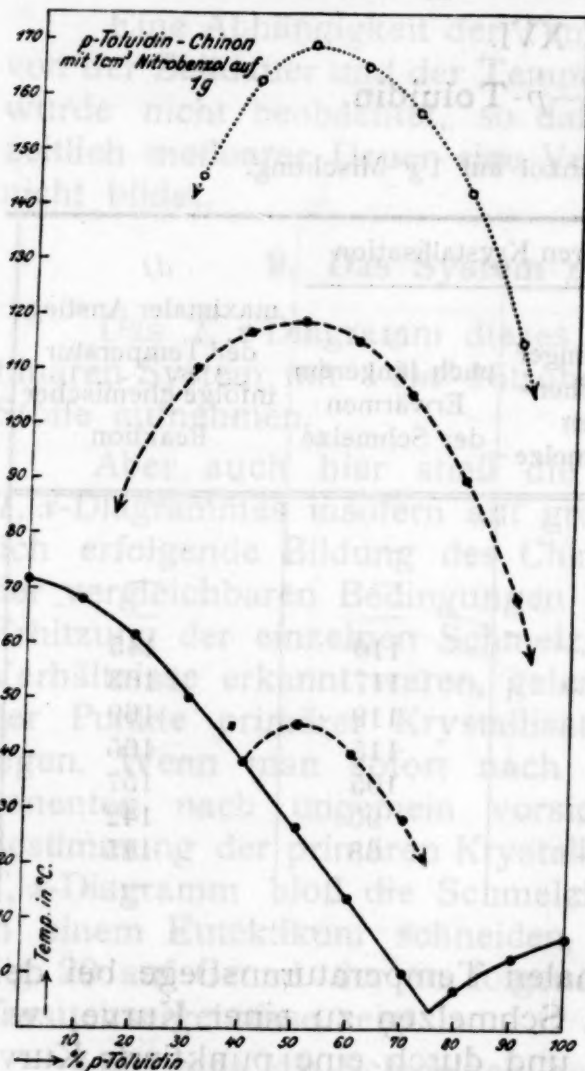


Fig. 20.

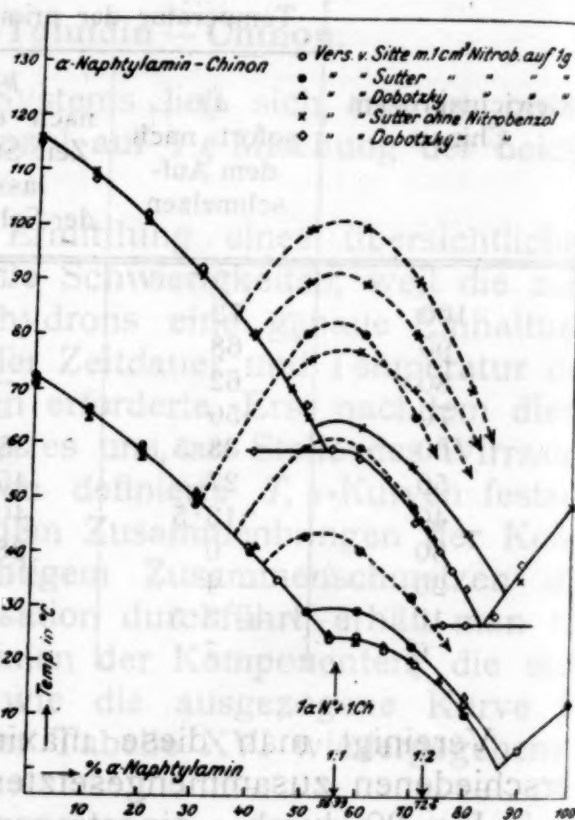


Fig. 21.

der Naphtole beobachtet wurde. Andererseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung dieser Verbindung so groß, daß es uns selbst beim vorsichtigsten Arbeiten nicht gelang, ein T, x -Diagramm zu realisieren, das bloß aus den Schmelzlinien der Komponenten bestand, wie es z. B. beim System β -Naphtylamin—Chinon leicht gelang, wie wir im folgenden sehen werden.

Die vorbesprochenen T, x -Diagramme sind mit den verschiedensten Beobachtern aufgenommen worden. Ihre Versuche sind in der folgenden Tabelle XVII zusammenfassend wiedergegeben und in Fig. 21 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die Versuche mit Sitte und Dobotzky mit dem binären System wurden unter vorsichtigstem Aufschmelzen und sofortiger Bestimmung der Temperaturen der primären Krystallisation durch-

geführt. Sie stimmen untereinander gut überein, entsprechen demgemäß jeweils den tiefsten Temperaturen, also dem geringsten Konzentrationsbetrage des gebildeten Chinhydrons.

Die Wiederholungen dieser Versuche mit Sutter führten bereits zu etwas höher gelegenen Kurven, sofern es sich um primäre Abscheidung des Chinhydrons handelt, d. h. unter den von Sutter eingehaltenen Bedingungen war die Konzentration des gebildeten Chinhydrons bereits eine größere.

Alle bisher besprochenen vier Kurvenzüge sind in Fig. 21 ausgezogen. Im weiteren hat dann Sutter durch steigende Zeitdauer, beziehungsweise Temperatur der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung, die jeweils für die verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen gleichmäßig gewählt waren, sowohl für das binäre als das quasibinäre System, eine Reihe je drei weiterer Kurven primärer Krystallisation ermittelt, die in Fig. 21 gestrichelt eingezeichnet sind und die mit steigender Erhitzungsdauer, beziehungsweise Temperatur eine höhere Temperaturlage aufweisen, entsprechend dem Umstand, daß sich hierbei in steigendem Konzentrationsbetrage das äquimolekulare Chinhydron gebildet hat.

Tabelle XVII.

System *p*-Chinon — α -Naphthylamin.

1. Versuche bei Zusatz von 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichts- prozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation					
	Versuche mit Sutter				Versuche mit Dobotzky	Versuche mit Sitte
	<i>a)</i>	<i>b)</i>	<i>c)</i>	<i>d)</i>		
	sofort nach dem Auf- schmel- zen	bei steigender Zeitdauer und Temperatur der Er- wärmung der Schmelze			sofort nach dem Aufschmelzen	
100	72	—	—	—	71	71
90	66	—	—	—	65	66
80	58·5	—	—	—	58	59
70	50	—	—	—	51	50
60	40	—	—	—	42	42
55	—	—	—	—	35	35
50	30	43	59	80	29	30
45	—	—	—	—	25	24·5
40	29·5	40	59	80	24	25
35	—	—	—	—	23	22·5
30	23	31·5	48	65	20·5	20
25	—	—	—	—	12	—
20	10	—	—	—	14	12
10	—	—	—	—	—	4
0	—	—	—	—	—	13

Allen Kurven ist gemeinsam, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Chinongehalt von rund 43% berechnet, gehender dritter Ast des T, x -Diagrammes vorliegt. Es bildet sich also in zeitlich verfolgbare Reaktion das äquimolekulare Chinhydron, ohne daß es hierbei eine Änderung in seiner Zusammensetzung erfährt, wie das bei den Chinhydronen

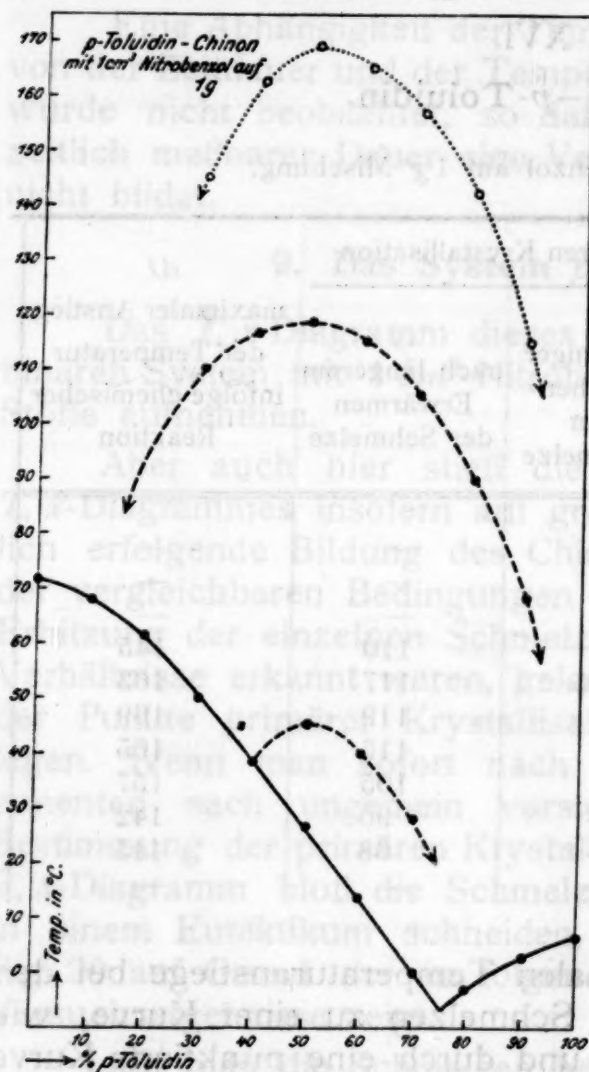


Fig. 20.

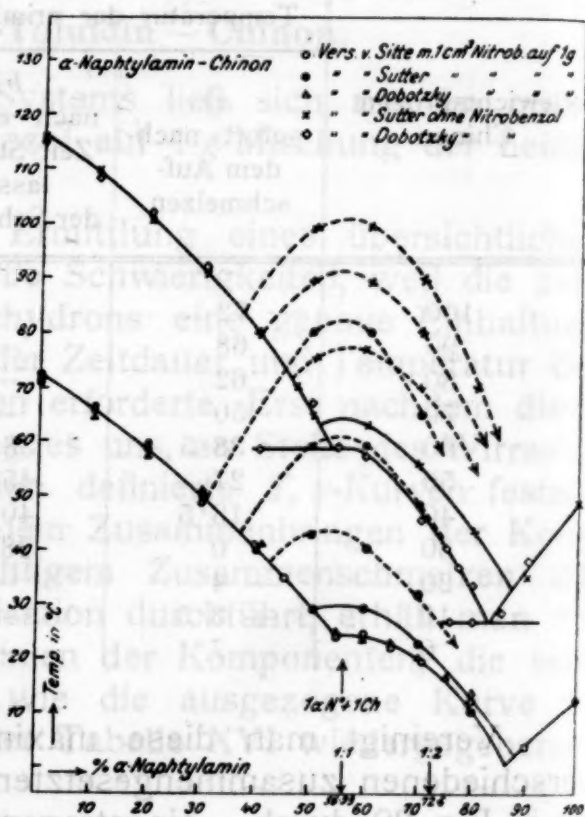


Fig. 21.

der Naphtole beobachtet wurde. Andererseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung dieser Verbindung so groß, daß es uns selbst beim vorsichtigsten Arbeiten nicht gelang, ein T, x -Diagramm zu realisieren, das bloß aus den Schmelzlinien der Komponenten bestand, wie es z. B. beim System β -Naphtylamin—Chinon leicht gelang, wie wir im folgenden sehen werden.

Die vorbesprochenen T, x -Diagramme sind mit den verschiedensten Beobachtern aufgenommen worden. Ihre Versuche sind in der folgenden Tabelle XVII zusammenfassend wiedergegeben und in Fig. 21 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die Versuche mit Sitte und Dobotzky mit dem binären System wurden unter vorsichtigstem Aufschmelzen und sofortiger Bestimmung der Temperaturen der primären Krystallisation durch-

geführt. Sie stimmen untereinander gut überein, entsprechen demgemäß jeweils den tiefsten Temperaturen, also dem geringsten Konzentrationsbetrage des gebildeten Chinhydrons.

Die Wiederholungen dieser Versuche mit Sutter führten bereits zu etwas höher gelegenen Kurven, sofern es sich um primäre Abscheidung des Chinhydrons handelt, d. h. unter den von Sutter eingehaltenen Bedingungen war die Konzentration des gebildeten Chinhydrons bereits eine größere.

Alle bisher besprochenen vier Kurvenzüge sind in Fig. 21 ausgezogen. Im weiteren hat dann Sutter durch steigende Zeitdauer, beziehungsweise Temperatur der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung, die jeweils für die verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen gleichmäßig gewählt waren, sowohl für das binäre als das quasibinäre System, eine Reihe je drei weiterer Kurven primärer Krystallisation ermittelt, die in Fig. 21 gestrichelt eingezeichnet sind und die mit steigender Erhitzungsdauer, beziehungsweise Temperatur eine höhere Temperaturlage aufweisen, entsprechend dem Umstand, daß sich hierbei in steigendem Konzentrationsbetrage das äquimolekulare Chinhydron gebildet hat.

Tabelle XVII.

System *p*-Chinon — α -Naphtylamin.

1. Versuche bei Zusatz von 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichts- prozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation					
	Versuche mit Sutter				Versuche mit Dobotzky	Versuche mit Sitte
	a)	b)	c)	d)		
	sofort nach dem Auf- schmel- zen	bei steigender Zeitdauer und Temperatur der Er- wärmung der Schmelze			sofort nach dem Aufschmelzen	
100	72	—	—	—	71	71
90	66	—	—	—	65	66
80	58·5	—	—	—	58	59
70	50	—	—	—	51	50
60	40	—	—	—	42	42
55	—	—	—	—	35	35
50	30	43	59	80	29	30
45	—	—	—	—	25	24·5
40	29·5	40	59	80	24	25
35	—	—	—	—	23	22·5
30	23	31·5	48	65	20·5	20
25	—	—	—	—	12	—
20	10	—	—	—	14	12
10	—	—	—	—	—	4
0	—	—	—	—	—	13

Zu Tabelle XVII.

2. Versuche ohne Nitrobenzolzusatz.

Gewichts- prozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation				
	Versuche mit Sutter				Versuche mit Dobotzky
	<i>a)</i>	<i>b)</i>	<i>c)</i>	<i>d)</i>	
	sofort nach dem Auf- schmelzen	bei steigender Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze			
100	116	—	—	—	115
90	109	—	—	—	109·5
80	100·5	—	—	—	101·5
70	90·5	—	—	—	92
60	80	—	—	—	81 ¹
55	—	—	—	—	—
50	65	75	89	99	67
45	—	—	—	—	59
40	63	77	90	99	58·5
35	—	—	—	—	54·5
30	55·5	70	80	90	46
25	—	—	—	—	40 ²
22·5	—	—	—	—	37
20	43	—	—	—	34 ²
15	—	—	—	—	29 ²
10	35	—	—	—	38 ²
0	49	—	—	—	49

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 59°
2 „

11. Das System Chinon— β -Naphtylamin.

Von diesen Stoffen konnte nur das quasibinäre System mit 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung untersucht werden. Wie aus den in der folgenden Tabelle XVIII wiedergegebenen und in Fig. 22 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, gelang es mit Sutter bei vorsichtigem Aufschmelzen der Mischungen und sofortiger Bestimmung der Temperaturen der primären Krystallisation ein T, x -Diagramm (der auf Grund der mit • eingezeichneten Punkte ausgezogene Kurvenzug) zu erhalten, das aus den beiden Schmelzlinien der reinen Komponenten besteht.

In Übereinstimmung damit konnte festgestellt werden, daß die unter oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln aus einer ternären Schmelze des Verhältnisses Chinon— β -Naphtylamin von 70 : 30 bei 50° primär abgeschiedenen Krystalle 99·6% Chinon enthielten, also reines Chinon darstellten, hingegen die aus einer ternären Schmelze des Verhältnisses Chinon— β -Naphtylamin von 20 : 80 bei 51° primär abgeschiedenen Krystalle kein Chinon enthielten, also aus reinem β -Naphtylamin bestanden.

der S
primä
erprob

Tabelle XVIII.

System *p*-Chinon — β -Naphthylamin.Konstanter Zusatz von 1 cm³ Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation	
	Versuche mit Sitte	Versuche mit Sutter ¹
100	71	72
90	65	65
80	58	58
75	53	—
70	80	50
65	105	—
60	128	41
55	119	—
50	109	32
45	97	—
42.5	—	25
40	80	23
35	75	—
30	71.5	39
20	66	51
10	60	58.5
0	65	64

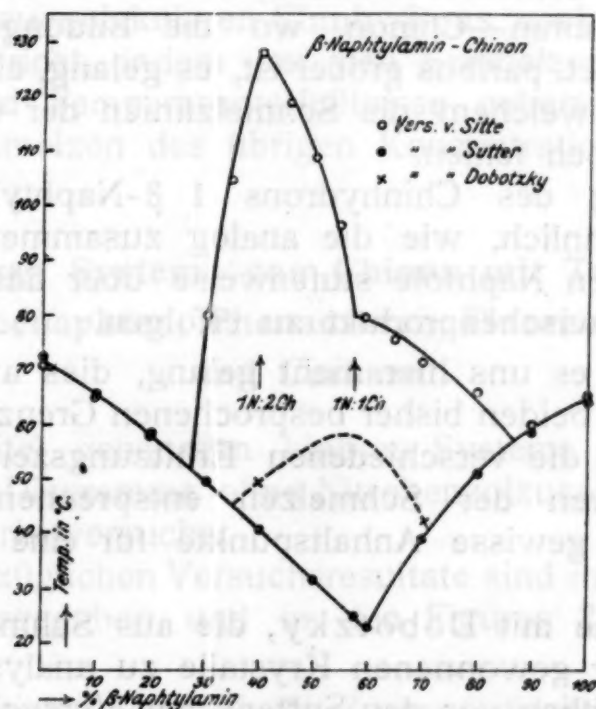
¹ Die Temperaturbeobachtung erfolgte sofort nach dem Aufschmelzen.

Fig. 22.

Im weiteren hat Sutter festgestellt, daß bei längerem Erhitzen der Schmelzen eine sprunghafte Erhöhung der Temperaturen der primären Krystallisation eintritt, ohne daß es hierbei trotz der sonst erprobten Versuchsmaßregeln der Einhaltung gleicher Versuchs-

bedingungen gelang, diese höheren Temperaturpunkte in einem Kurvenzug einzuordnen.

Erst nach länger andauernder Erhitzung der Schmelze auf höhere Temperaturen hat Sitte, der dieses System zuerst untersucht hatte, den auf Grund der mit \circ in Fig. 22 bezeichneten Punkte ausgezogenen Kurvenzug erhalten. Wie man sieht, besteht derselbe außer den Schmelzlinien der Komponenten aus zwei verschiedenen Ästen, denen primäre Krystallisation zweier verschiedener Chinhydrone entspricht. Der eine läuft durch ein scharf ausgeprägtes, auf geringe Dissoziation im Schmelzfluß deutendes Maximum bei einer der Verbindung

1 β -Naphtylamin . 2 Chinon

entsprechend zusammengesetzten Schmelze, für die sich ein Chinongehalt von 60% berechnet.

Der andere läuft vom Schmelzpunkt einer äquimolekularen Verbindung, in deutlicher Richtungsänderung gegen die ersterwähnte Schmelzlinie, gegen das Eutektikum mit β -Naphtylamin.

Wir dürfen also auf Grund des bisherigen Tatsachenmaterials, unter der Annahme, daß die Sitte'schen Versuche dem schließlich erreichten Gleichgewichtszustand entsprechen, schließen, daß im System Chinon— β -Naphtylamin zwei Verbindungen der Zusammensetzung 1 β -Naphtylamin . 2 Chinon und 1 β -Naphtylamin . 1 Chinon vorliegen. Diese Verbindungen bilden sich jedoch in der Schmelze erst allmählich in zeitlicher Reaktion, so daß es im Gegensatz zum System α -Naphtylamin—Chinon, wo die Bildungsgeschwindigkeit des Chinhydrons *cet. paribus* größer ist, es gelang, ein T, x -Diagramm aufzunehmen, in welchem die Schmelzlinien der Chinhydrone des β -Naphtylamins noch fehlen.

Die Bildung des Chinhydrons 1 β -Naphtylamin . 2 Chinon scheint jedoch ähnlich, wie die analog zusammengesetzten Chinhydrone der beiden Naphtole stufenweise über das äquimolekulare Chinhydrone als Zwischenprodukt zu erfolgen.

Wenngleich es uns hier nicht gelang, dies aus dem Verlaufe von zwischen den beiden bisher besprochenen Grenzkurven liegenden T, x -Diagrammen, die verschiedenen Erhitzungszeiten, beziehungsweise Temperaturen der Schmelzen entsprechen, nachzuweisen, haben wir doch gewisse Anhaltspunkte für eine solche Annahme gefunden.

Die Versuche mit Dobotzky, die aus Schmelzen bestimmter Zusammensetzung gewonnenen Krystalle zu analysieren, bei denen jedoch, da sie zeitlich vor den Sutter'schen Versuchen durchgeführt wurden, kein erhebliches Gewicht auf vorsichtiges Aufschmelzen und sofortige Verwendung der Schmelzen gelegt worden war, ergaben folgendes Resultat:

Ternäre Schmelzen von Gemischen von α -Naphtylamin und Chinon bei konstantem Nitrobenzolgehalt von 1 cm^3 auf 1 g binäre Mischung schieden bei einem Verhältnis von

β -Naphtylamin: Chinon = 70 : 30

bei 42° primärer Krystallisation Krystalle mit 41·5% Chinon, solche des Verhältnisses

β -Naphtylamin: Chinon = 40 : 60,

bei 50° primärer Krystallisation Krystalle mit 40·5% Chinon

ab, während sich theoretisch 42·53% Chinon für eine äquimolekulare Verbindung berechnen.

Wir dürfen also vermuten, daß die beiden mit Dobotzky gewonnenen Punkte einem einer gewissen Reaktionsdauer der Schmelzen entsprechenden *T*, α -Schnitt zugehören, der zwischen die beiden oberwähnten, mit Sitte, beziehungsweise Sutter bestimmten Grenzkurven fällt, und der, wie es in Fig. 22 durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten nur aus einer primärer Abscheidung des äquimolekularen Chinhydrons entsprechenden, durch ein Maximum bei dessen Zusammensetzung gehenden Schmelzlinie besteht. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß ähnlich wie bei den Systemen von Chinon mit den beiden Naphtolen, im Gleichgewichtszustande auch hier nur die Verbindung

2 Chinon — 1 β -Naphtylamin

existiert und der Ast der Sitte'schen Grenzkurve der primären Abscheidung des äquimolekularen Chinhydrons noch Ungleichgewichtszuständen entspricht, indem bei den Schmelzen dieses Bereiches andere Zeit- und Temperaturverhältnisse geherrscht haben können als bei den Schmelzen des übrigen Konzentrationsgebietes.

12. Die binären Systeme von Chinon mit Triphenylmethan, Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Fluoren, Diphenylamin und Carbazol.

Die im Titel genannten binären Systeme gestatten die Aufnahme der *T*, α -Diagramme ohne Nitrobenzolzusatz, selbst nach der Methode der Serienversuche.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XIX bis XXV wiedergegeben und in den Figuren 23 bis 29 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, bestehen die Zustandsdiagramme dieser sieben Systeme ausschließlich aus den Schmelzlinien der reinen Komponenten, die sich in je einem eutektischen Punkte schneiden. Zur Bildung von Verbindungen kommt es nicht.

Die eutektischen Haltezeiten lassen sich bis nahe an die reinen Komponenten verfolgen. Die Lage der Eutektika ist die folgende:

Im System Chinon—Triphenylmethan bei 69° und 22% Chinon.

»	»	»	—Naphtalin	»	58	»	34	»
»	»	»	—Acenaphten	»	67	»	37	»
»	»	»	—Phenanthren	»	61	»	30	»
»	»	»	—Fluoren	»	72	»	41	»
»	»	»	—Diphenylamin	»	32	»	24	»
»	»	»	—Carbazol	»	99	»	76	»

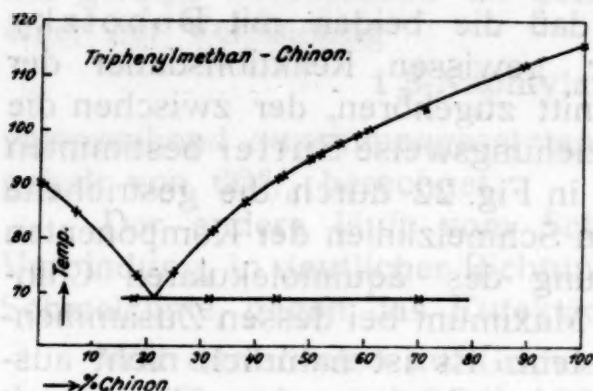


Fig. 23.

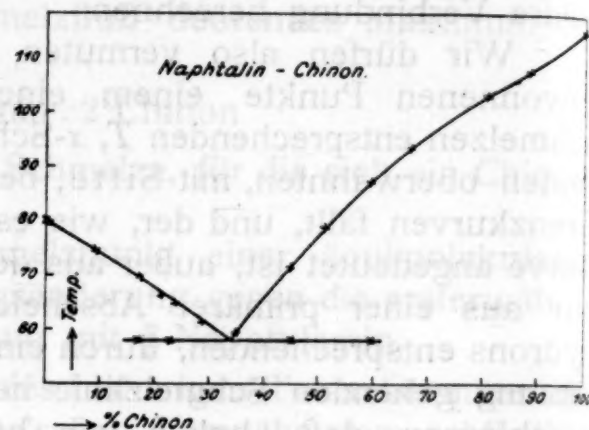


Fig. 24.

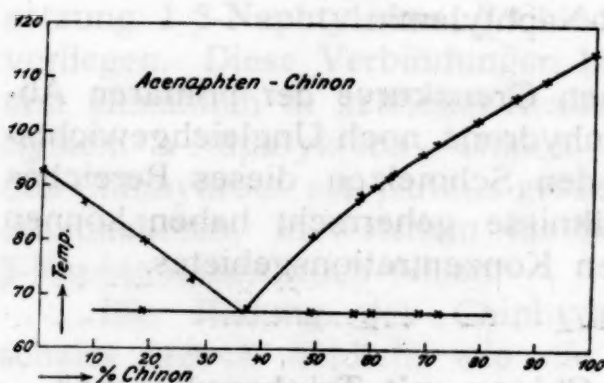


Fig. 25.

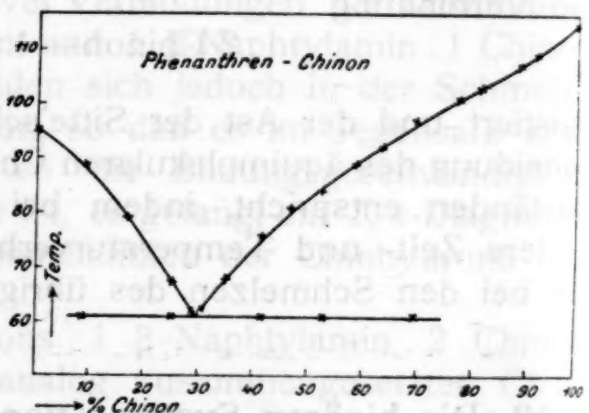


Fig. 26.

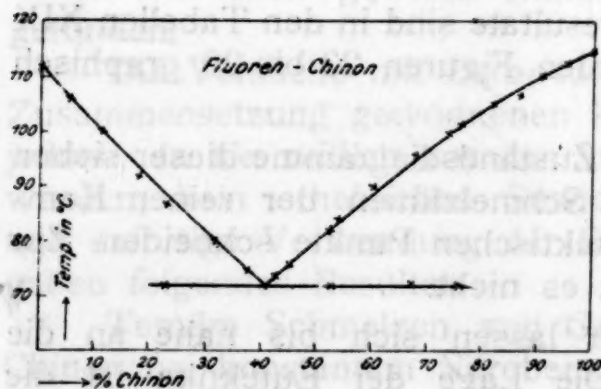


Fig. 27.

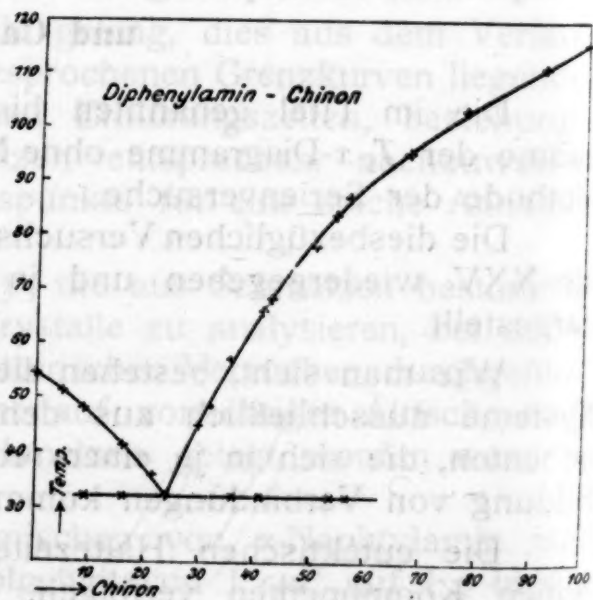


Fig. 28.

Chinon.

Tabelle XIX.
System Chinon—Triphenylmethan.

a) Menge: Triphenylmethan 2·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	0·00	6·98	18·36	25·09	32·20	37·68
Temp. der primären Krystallisation ..	90	85	73 ¹	73	81 ¹	86·5
Gewichtsprozent Chinon	44·75	51·69	58·76			
Temp. der primären Krystallisation ..	91 ¹	95 ¹	99			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69°

b) Menge: Chinon 2·00 g. Zusatz von Triphenylmethan.

Gewichtsprozent Chinon	100·00	89·29	81·97	70·43	60·25
Temp. der primären Krystallisation ..	115	111	109	103·5 ¹	100 ¹
Gewichtsprozent Chinon	55·10	49·82	45·10		
Temp. der primären Krystallisation ..	97·5	95 ¹	91·5		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69°

Tabelle XX.
System Chinon — Naphtalin.

a) Menge: Chinon 1·00 g. Zusatz von Naphtalin.

Gewichtsprozent Chinon	100·00	88·5	80·7	67·12	59·53	50·77
Temp. der primären Krystallisation ..	115	107	103	93 ¹	87	79 ¹
Gewichtsprozent Chinon	44·85	35·09	28·25	22·75	16·75	
Temp. der primären Krystallisation ..	71 ¹	59	61 ¹	65 ¹	69 ¹	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°

b) Menge: Naphtalin 2·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	0·00	9·05	20·40	34·21	44·62
Temp. der primären Krystallisation ..	80	74·5	66 ¹	59 ¹	71 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°

Tabelle XXI.
System Chinon—Acenaphten.

a) Menge: Acenaphten 1·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	0·00	7·41	19·35	27·55	37·50
Temp. der primären Krystallisation ..	93	87	80 ¹	74	68
Gewichtsprozent Chinon	49·24	57·26	60·60	63·51	68·84
Temp. der primären Krystallisation ..	81 ²	88	90 ²	92	96 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66°² „ „ „ „ 67°

b) Menge: Chinon 2·00 g. Zusatz von Acenaphten.

Gewichtsprozent Chinon	100·0	90·9	88·4	79·0	71·4	62·5	57·4
Temp. der primären Krystallisation ..	115	109·5	106·5 ¹	102	98 ²	92 ²	89 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°² „ „ „ „ 67°

Tabelle XXII.

System Chinon — Phenanthren.

a) Menge: Chinon 1.00 g. Zusatz von Phenanthren.

Gewichtsprozent Chinon	100.0	91.8	88.6	80.7	77.0	69.5	63.3
Temp. der primären Krystallisation ..	115	109	107	103	101	97.1	92
Gewichtsprozent Chinon	58.5	52.4	46.8	41.3	35.2	30.7	25.4
Temp. der primären Krystallisation ..	88.5	84.1	81.0	76.1	68	62.1	67.1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°

b) Menge: Phenanthren 1.00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	100.0	90.91	82.7	71.0
Temp. der primären Krystallisation....	95.0	89.1	79	62.1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°

Tabelle XXIII.

System Chinon — Fluoren.

a) Menge: Fluoren 2.00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	0.00	4.76	11.10	18.37	23.08
Temp. der primären Krystallisation..	111	106	100	92	87.1
Gewichtsprozent Chinon	31.03	37.50	42.52	45.21	52.38
Temp. der primären Krystallisation ..	80	75	74	76	82.1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72°

b) Menge: Chinon 3.00 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Chinon	100.00	95.24	90.91	86.71	81.55
Temp. der primären Krystallisation..	115	112.5	110	107	105
Gewichtsprozent Chinon	76.34	73.53	68.19	60.00	53.57
Temp. der primären Krystallisation..	101.5 ¹	100	96.1	90	84

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72.5°

Tabelle XXIV.

System Chinon — Diphenylamin.

a) Menge: Diphenylamin 2.00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	0.00	5.20	9.09	15.96	21.56
Temp. der primären Krystallisation ..	54	51	48.1	41.1	36
Gewichtsprozent Chinon	24.30	29.82	35.48	42.52	58.84
Temp. der primären Krystallisation ..	32.1	45	57.1	68	84.1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°

b) Menge: Chinon 1.00 g. Zusatz von Diphenylamin.

Gewichtsprozent Chinon	100.0	90.9	76.9	66.6	56.5	49.0	40.8
Temp. der primären Krystallisation..	115	111	103	95	87.1	78	66.1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°.

Tabelle XXV.

System Chinon—Carbazol.

a) Menge: Chinon 1.00 g. Zusatz von Carbazol.

Gewichtsprozent Chinon	100.00	93.46	79.37	70.93	64.94
Temp. der primären Krystallisation. 115	112 ¹	103 ¹	115	131 ¹	
Gewichtsprozent Chinon	58.83	50.00	43.11		
Temp. der primären Krystallisation. 146	166 ¹	180			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99°

b) Menge: Carbazol 1.00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon	0.00	9.09	18.03	24.81	32.43
Temp. der primären Krystallisation ..	237	231	221	212 ¹	200
Gewichtsprozent Chinon	37.89	41.86	45.40	50.74	
Temp. der primären Krystallisation ..	190 ¹	182.5	176 ¹	165 ¹	

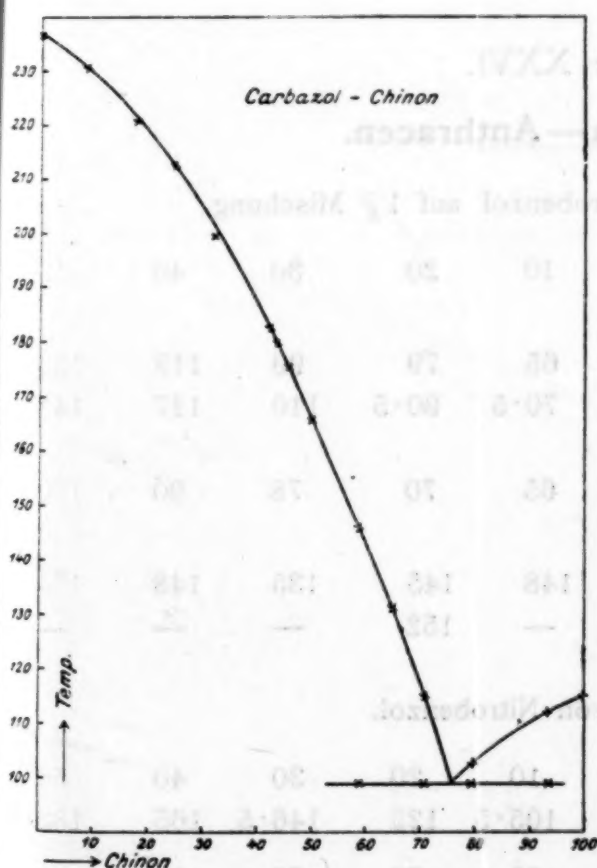
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99°

Fig. 29.

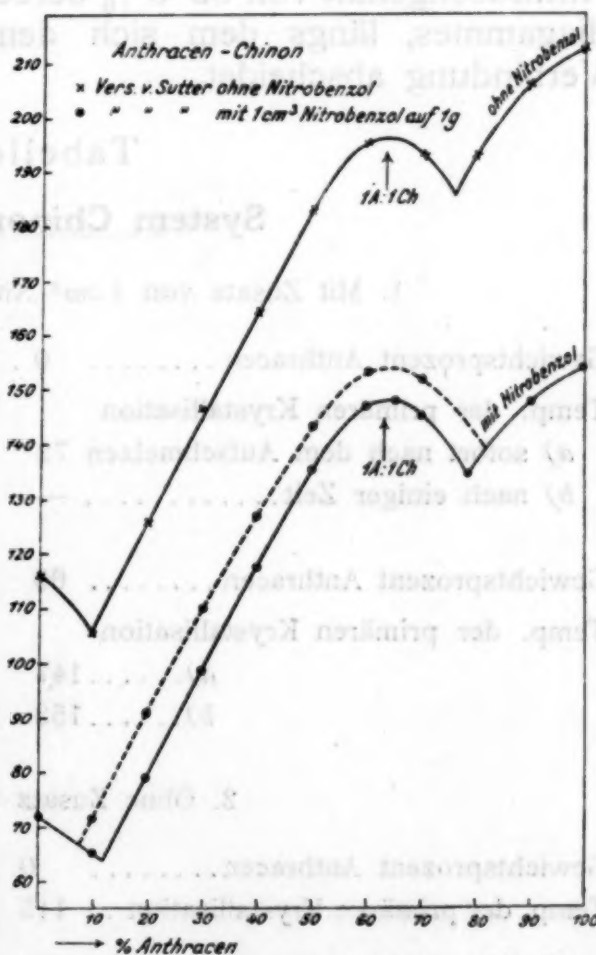


Fig. 30.

Allfällige Verbindungen beider Komponenten der besprochenen Systeme, die sich durch Farbvertiefung kenntlich machen, bilden sich in der Schmelze also nur unter so weitgehender Dissoziation, daß der Konzentrationsbetrag der Verbindung bei gleichzeitiger erheblicher Löslichkeit derselben im Schmelzfluß nicht ausreicht zu ihrer Abscheidung im festen Zustande. Es wird also bei diesen Systemen nicht gelingen, bei präparativen Arbeiten, also beim Arbeiten im polynären System, die binären Verbindungen dieser Stoffe zu isolieren. Anders verhält es sich mit dem binären System Anthracen—Chinon.

13. Das System Anthracen — Chinon.

Die Versuche mit Dobotzky, das binäre Zustandsdiagramm dieser beiden Stoffe durch Serienversuche festzustellen, führten zu unklaren Ergebnissen. Hingegen gelang es Sutter, nach der Methode der Einzelversuche das binäre Zustandsdiagramm dieser beiden Stoffe glatt aufzunehmen.

Dasselbe besteht, wie aus den in der folgenden Tabelle XXVI wiedergegebenen und in Fig. 30 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten, aus einem durch ein Maximum bei 196° und der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Anthracengehalt von 62.3% berechnet, laufenden Ast des Zustandsdiagrammes, längs dem sich demnach primär die äquimolekulare Verbindung abscheidet.

Tabelle XXVI.

System Chinon — Anthracen.

1. Mit Zusatz von 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichtsprozent Anthracen	0	10	20	30	40	50
Temp. der primären Krystallisation						
a) sofort nach dem Aufschmelzen	72	65	79	99	118	135
b) nach einiger Zeit	—	70.5	90.5	110	127	143
Gewichtsprozent Anthracen	60	65	70	78	90	100
Temp. der primären Krystallisation						
a)	147	148	145	135	148	154
b)	153	—	152	—	—	—

2. Ohne Zusatz von Nitrobenzol.

Gewichtsprozent Anthracen	0	10	20	30	40	50
Temp. der primären Krystallisation ..	115	105.5	125	146.5	165	183.5
Gewichtsprozent Anthracen	60	65	70	78	90	100
Temp. der primären Krystallisation ..	195	—	193	193	206	213

Bei der relativ hohen, hier in Betracht kommenden Schmelztemperatur dürften sich hier im binären System die wahren Gleichgewichte eingestellt haben, wofür auch der Umstand spricht, daß eine Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation von der Vorgeschichte der Schmelzen nicht beobachtet worden war.

In geringem Maße beobachtet man eine solche im quasibinären System mit 1 cm^3 Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung von Anthracen und Chinon.

Hier, wo einerseits infolge Verdünnung, andererseits der tieferen Temperaturlage der Schmelzpunkte die Bildungsgeschwindigkeit des Chinhydrons eine geringere sein muß, ließen sich zwei T, x -Diagramme realisieren: das in Fig. 30 durch eine ausgezogene Kurve gekennzeichnete, wie es sofort nach vorsichtigem Aufschmelzen erhalten wurde, und das durch die gestrichelte Kurve gekennzeichnete, wie es nach einiger Zeit der Erhitzung der Schmelze einige Grade ober der Schmelztemperatur erhalten wurde. Beide quasibinären Kurven zeigen grundsätzlich den gleichen Verlauf wie das binäre Zustandsdiagramm, sie weisen außer den Schmelzlinien der Komponenten eine dritte Schmelzlinie auf, die bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung durch ein Maximum geht.

Das äquimolare Chinhydron des Anthracens erwies sich in Alkohol sehr schwer, in Benzol als leicht löslich.

43. Band, 5. Heft

(Mit 6 Tafeln und 42 Textfiguren)

(Ausgegeben am 15. Januar 1923)

Wien 1923

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Kaiserlichen Hofdruckerei